

Sulfonsäureamide, Sulfamide und
S-Acyl-thiohydroxylamine
durch Aminierung

von

Joachim Schöberth
aus Nürnberg

1965

1964 № 180

Sulfonsäureamide, Sulfamide

und

S-Acyl-thiohydroxylamine

durch Aminierung

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Joachim Schoberth

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

17. Februar 1965

Dekan:

Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter:

Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter:

Universitätsprofessor Dr. H. Behrens



Meinen lieben Eltern!

Diese Arbeit wurde von September 1962 bis Juli 1964
am Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin Meuwsen,
danke ich herzlich für das meiner Arbeit entgegengebrachte
Interesse, sowie für zahlreiche Ratschläge, die ich bei
der Ausführung dieser unter seiner Leitung entstandenen
Arbeit erhielt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
-----------------	---

I. Umsetzung von Sulfinaten mit Aminierungsmitteln zu Sulfonsäureamiden bzw. Sulfamiden

Allgemeiner Teil

Darstellung von Sulfonsäureamiden	2
Sulfamid aus $(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2)\text{NH}_4$ und $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$	5
Subst. Sulfamide aus Amidosulfiten und Monochloraminen	8
Umsetzung von $(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2)\text{NH}_4$ mit n-Butyl-dichloramin	11

Versuchsteil

Ausgangsstoffe	12
Umsetzung von Sulfinaten mit $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$	21
Umsetzung von Sulfinaten mit Monochloraminen	
$\text{H}_2\text{N}-\text{Cl}$	23
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{Cl}$	24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{Cl}$	27
Sulfamid-Darstellung aus $(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2)\text{NH}_4$ und $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$	29
n-Butylsulfamid	30
Symmetr. Di-n-Butylsulfamid	31
N,N-Diäthyl-N'-n-butylsulfamid	32
Umsetzung von $(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2)\text{NH}_4$ mit n-Butyl-dichloramin	33

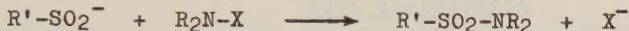
II. Aminierung von Monothiocarbonaten

Allgemeiner Teil	34
S-Acyl-thiohydroxylamine	36
Thermischer Zerfall	36
Vergleich der Eigenschaften	37
Kondensation mit Aldehyden	39

<u>S-Acetyl-thiohydroxylamin</u>	39
Saure Hydrolyse	40
Alkalische Hydrolyse	41
Alkalische Hydrolyse bei Anwesenheit von H_2O_2	42
Aldehyd-Derivate	42
Hexahydro-monothiobenzoessäure	43
<u>S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin</u>	43
Aldehyd-Derivate	44
<u>S-Benzoyl-thiohydroxylamin</u>	44
Aldehyd-Derivate	45
 Versuchsteil	
Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	47
Hexahydro-monothiobenzoessäure	49
Analysenmethoden	51
S-Acetyl-thiohydroxylamin	52
Zerfall	53
Saure Hydrolyse	55
Versuche zur alkalischen Hydrolyse	56
Alkalische Hydrolyse bei Gegenwart von H_2O_2	57
Aldehyd-Derivate	57
S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin	61
Aldehyd-Derivate	62
S-Benzoyl-thiohydroxylamin	64
Umsetzung mit HJ zu Dibenzoyl-disulfid	65
Aldehyd-Derivate	66
 Literaturverzeichnis	71

Zusammenfassung

I. Einige Umsetzungen zeigen, daß Alkyl- und Arylsulfinate als nucleophile Stoffe durch Verbindungen vom Typ R_2N-X ($R = H$ oder Alkyl, $X = OSO_3^-$ oder Cl^-) unter Bildung von Sulfonsäureamiden aminiert werden:



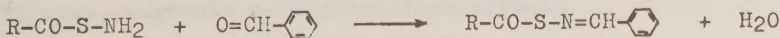
Die Umsetzung erfolgt in 1-4 h beim Vereinigen äquimolarer Mengen Natriumsulfinat und Aminierungsmittel in wäßriger oder wäßrig-methanolischer Lösung. Die Chloramine müssen nicht gesondert hergestellt werden: Sulfonsäureamid entstand auch bei Einwirkung von Hypochlorit auf Ammonium- oder Alkylammonium-sulfinat.

Die aus trockenem SO_2 -Gas und flüssigem NH_3 oder Aminen gebildeten Amidosulfinate liefern mit Aminierungsmitteln Sulfamide, $R_2N-SO_2-NR_2$ ($R = H$ oder Alkyl). Die Anwendbarkeit dieser Reaktion wurde geprüft.

II. Die Natriumsalze von Monothioessigsäure, $H_3C-CO-SH$, Monothio-hexahydrobenzoesäure, $C_6H_{11}-CO-SH$, und Monothiobenzoessäure, $C_6H_5-CO-SH$, wurden mit $H_2N-O-SO_3H$ aminiert und die entstandenen S-Acyl-thiohydroxylamine untersucht. S-Acetyl-thiohydroxylamin, $H_3C-CO-S-NH_2$, ist nur bis $\sim -78^\circ$ stabil, hingegen sind S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin, $C_6H_{11}-CO-S-NH_2$, und S-Benzoyl-thiohydroxylamin, $C_6H_5-CO-S-NH_2$, bei Raumtemperatur beständig.

Die saure und alkalische Hydrolyse von $H_3C-CO-S-NH_2$ wurde ausgeführt und diskutiert.

Die Acyl-thiohydroxylamine kondensieren sich mit aromatischen Aldehyden zu stabilen kristallinen Körpern:



I. Aminierung von Sulfinaten

Allgemeiner Teil

Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, Monochloramin, $\text{H}_2\text{N}-\text{Cl}$, und substituierte Monochloramine, $\text{RHN}-\text{Cl}$ oder $\text{R}_2\text{N}-\text{Cl}$, sind Aminierungsmittel. Ihre Reaktion mit Sulfinaten ist ein neuer Weg, um einfache und substituierte aliphatische und aromatische Sulfonsäureamide zu gewinnen:



Man verfährt so, daß man wäßrige Na-Sulfinatlösung unter Kühlung zur wäßrigen oder wäßrig-methanolischen Lösung von Hydroxylamin-O-sulfonat bzw. von Monochloramin gibt. Bei Raumtemperatur ist die Reaktion in 1-4 h beendet.

Verwendet man $\text{H}_2\text{N}-\text{Cl}$ statt $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ sinkt die Ausbeute, was wohl mit der Zersetzlichkeit von Monochloramin zusammenhängt. Ebenso liefern dialkyl-substituierte Monochloramine weniger Sulfonsäureamid als monoalkyl-substituierte Verbindungen.

In der folgenden Tabelle sind die Sulfonsäureamid-
ausbeuten, erreicht mit verschiedenen Aminierungsmitteln,
angegeben:

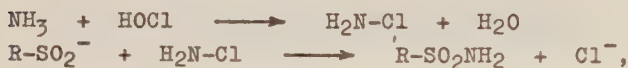
Aminierungsmittel:

	$\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$	H_2NCl	$\text{HN}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$
Sulfinat:				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$	66			
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$	68	60	40	31
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{Na}$	75			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$	55			
$\text{p-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}$	64-67	42	73	57

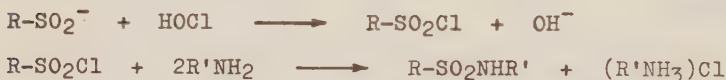
Ein Patent der Basler Chemischen Fabrik (1) schützt 1900 die Darstellung von aromatischen Sulfonsäureamiden durch Einleiten von Chlor in die ammoniakalische, wäßrig-alkoholische Lösung von Sulfinsäuren. Diese Methode wurde erst 1948 durch CARTER und HEY (2) wieder aufgegriffen. Sie erhielten Sulfonsäureamide durch Einwirkung von Chlor oder Natriumhypochlorit auf Lösungen der Ammonium- oder Pyridinium-Salze einiger substituierter aromatischer Sulfinsäuren.

Ebenfalls durch Einleiten von Chlor in die mit Lauge neutralisierte, bei $35-40^\circ$ mit 25 proz. Ammoniak versetzte Lösung von o-Toluolsulfinsäure gewann 1949 MATSUMOTO (3) in 85 proz. Ausbeute o-Toluolsulfonsäureamid.

Als Reaktionsfolge nahmen CARTER und HEY nicht die Aminierungsreaktion über Monochloramin an:



sondern eine über das Sulfochlorid in der Wärme verlaufende Umsetzung:



Sie stützen ihren Mechanismus auf eine alte Angabe (1867) von OTTO und OSTROP (4), wonach Aryl-sulfinsäuren in die entsprechenden Sulfonsäurechloride oder -bromide übergehen, wenn man sie mit Chlor- bzw. Bromwasser erwärmt.

Zur Prüfung des von CARTER und HEY angegebenen Mechanismus wurden Na-n-Butylsulfinat sowie Na-p-Toluolsulfinat jeweils mit der äquimolaren Menge Hypochlorit unter Kühlung versetzt. Sofort trat Umsetzung ein: die Probe auf Hypochlorit mit Anilinwasser nach RUNGE fiel negativ aus. Dann wurde die äquimolare Menge NH_3 bei Raumtemperatur zugegeben. Unter diesen Bedingungen fand keine Bildung von Sulfonsäureamid statt, die Reaktion bleibt auf der Stufe des Sulfochlorids stehen, das beim p-Toluolsulfinat isoliert wurde.

Verfährt man jedoch in umgekehrter Reihenfolge, gibt also zu Sulfinat erst die äquimolare Menge NH_3 , dann Hypochlorit zu, so wird Sulfonsäureamid gebildet. Eine vorausgehende Isolierung des Monochloramins aus Hypochlorit und dem Amin ist nicht erforderlich. Inwieweit der von CARTER und HEY angegebene Mechanismus für den Verlauf der Umsetzung in der Wärme zutreffend ist, sei dahingestellt. Für das

Arbeiten bei Raumtemperatur ist eine Zwischenbildung von Monochloramin, also eine Aminierungsreaktion anzunehmen.

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$, aus Ammonium-amidosulfit und $H_2N-O-SO_3H$

Die lebhaftete Umsetzung, die beim Vereinigen von gasförmigem SO_2 mit gasförmigem NH_3 stattfindet, wurde schon von DÜBEREINER beobachtet. Jedoch scheint die Struktur der entstehenden Verbindung bis heute nicht endgültig geklärt. Läßt man bei tiefer Temperatur trockenes, gasförmiges SO_2 auf trockenes, gasförmiges NH_3 einwirken, oder leitet man trockenes SO_2 in flüssiges, wasserfreies NH_3 oder in eine ätherische Lösung von NH_3 , so hat der kristalline Endstoff, der gelb bis rot oder farblos ist, eine verschiedene Zusammensetzung.

DIVERS und OGAWA (5) beschreiben 1900 das farblose Ammoniumsalz der Amidosulfinsäure. Mit überschüssigem SO_2 erhielt 1900 SCHUMANN (6) einen gelben Körper der Zusammensetzung SO_2, NH_3 , den er als freie Amidosulfinsäure, H_2NSO_2H , auffaßte. Mit überschüssigem NH_3 glauben 1911 EPHRAIM und PIOTROWSKI (7) das rote Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure, $NH_4N(SO_2NH_4)_2$, erhalten zu haben. JANDER, KNÖLL und IMMIG (8) schrieben 1937 der gelben Verbindung SO_2, NH_3 die Struktur eines Thionyl-diammonium-sulfits, $\left[\begin{smallmatrix} H_3N \\ H_3N \end{smallmatrix} \right] SO_3$, zu, die SO_2 -ärmere orangefarbene Verbindung $SO_2, 2NH_3$ faßten sie als Thionyl-diammonium-oxid, $[(H_3N)_2SO]O$, auf.

Das Umsetzungsprodukt, erhalten bei Einwirkung von trockenem gasförmigem SO_2 auf überschüssiges flüssiges NH_3

bei -70° , erwies sich als orange gefärbte, sehr hygroskopische Kristallmasse. Wir nahmen an, daß Amidosulfinit (Amidosulfit) vorliege und eine Umsetzung mit $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ gemäß der allgemeinen Gleichung



stattgefunden hat, wobei $\text{R} = \text{NH}_2$ zu setzen ist. Durch Einwirkung von fester $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ auf die Suspension von $\text{SO}_2, 2\text{NH}_3$ in flüssigem NH_3 bei -70° wurde Sulfamid, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ mit $\sim 66\%$ Ausbeute erhalten. Daneben wurde Sulfit zu Amidosulfat aminiert (9):



und ein Teil des erzeugten Ammonium-hydroxylamin-O-sulfonats verpuffte gelinde. Beides bedingt Sulfamidverluste. Arbeitet man mit großem Überschuß an Ammonium-amidosulfit, so steigt die Ausbeute. 0,2 Mol SO_2 auf 0,1 Mol $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ lieferten 52 % Sulfamid (bezogen auf $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$); 0,3 Mol SO_2 auf 0,1 Mol $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ dagegen 66 %.

Verdünnt man die Amidosulfit-Suspension mit CH_2Cl_2 , erhöht sich die Ausbeute nicht, Ammonium-hydroxylamin-O-sulfonat verpufft ähnlich. 0,2 Mol SO_2 und 0,1 Mol $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ liefern Sulfamid mit 57 proz. Ausbeute (bezogen auf $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$).

Untersucht man die Umsetzung von Amidosulfit mit wäßriger $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ papierchromatographisch, so zeigten sich in den Endstoffen nur SO_4^{-2} und $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^-$, jedoch kein Sulfamid. Amidosulfit erfährt demnach bei weitem rascher Hydrolyse (10):

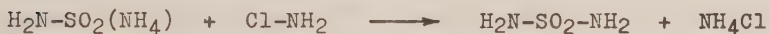


als es mit $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ in Sulfamid übergeht.

In japanischen Arbeiten von UCHIDA (11) und ITO (12) werden 1959 Verfahren zur Sulfamid-Gewinnung beschrieben aus gasförmigem NH_3 , SO_2 und Cl_2 , wobei Ausbeuten von 53-66 % $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ erreicht werden. Auch hier wird zunächst aus gasförmigem NH_3 und Cl_2 Monochloramin entstehen (13):



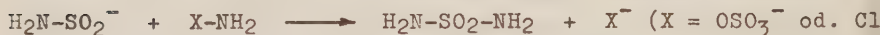
das als aminierendes Agens das aus SO_2 und NH_3 entstandene Amidosulfit in Sulfamid überführt:



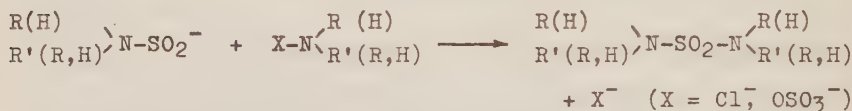
Die bei der Sulfamid-Gewinnung aus NH_3 , SO_2 und Aminierungsmitteln sowohl in der Gas-, als auch flüssigen Phase erzielten Ausbeuten liegen etwas niedriger als die bei der Ammonolyse von Sulfurylchlorid erreichten Mengen. So erhielten 1943 DEGERING und GROSS (14) unter erheblichem apparativem Aufwand aus SO_2Cl_2 und NH_3 bis zu 87 % Sulfamid, SIMBECK (15) erzielte 1961 mit CHCl_3 und Trichloräthylen als Solvens für SO_2Cl_2 Ausbeuten bis 68 und 72 % Sulfamid.

Substituierte Sulfamide aus Amidosulfiten und Chloraminen

Die Bildung von Sulfamid nach der Gleichung



kann zu einer allgemeinen Bildungsgleichung für substituierte Sulfamide erweitert werden:

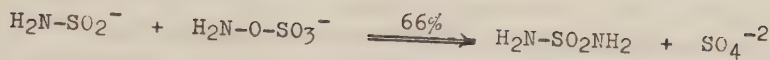


deren Anwendungsbereich geprüft wurde. Es zeigte sich, daß nur einige Kombinationen zu den erwarteten Sulfamiden führen, andere versagten, mutmaßlich dadurch, daß Oxydation die Oberhand gewinnt oder die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist, wenn beide Partner im Reaktionsmedium unlöslich sind.

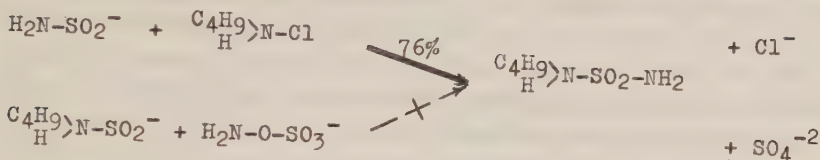
In der Tabelle sind die Reaktionsmöglichkeiten aufgezeigt und folgendermaßen gekennzeichnet:

- > Reaktion geprüft, Ausbeuteangabe, bezogen auf das Aminierungsmittel
- + —> Bildung des Sulfamids fand nicht statt
- > Reaktion nicht durchgeführt

Sulfamid



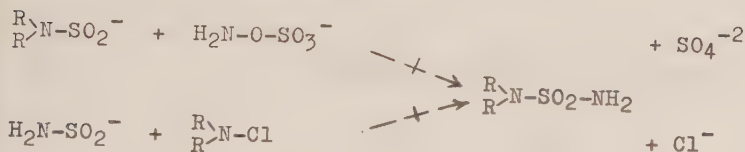
Monoalkylsulfamid



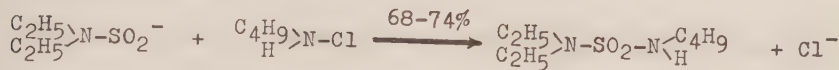
Symmetr. Dialkylsulfamid



Asymmetr. Dialkylsulfamid



Trialkylsulfamid



Tetraalkylsulfamid



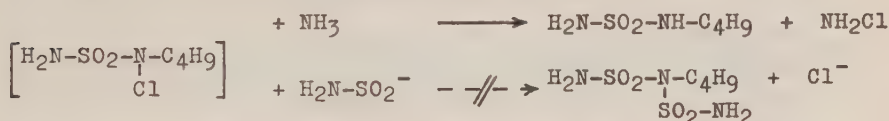
Während die Darstellung von Sulfamid, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{NH}_2$, aus $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2^-$ und $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ in Bezug auf Ausbeute und präparative Durchführbarkeit kaum Vorteile gegenüber der Ammonolyse von SO_2Cl_2 bietet, gestaltet sich die Gewinnung von substituierten Sulfamiden nach unserer Methode recht einfach. NaOCl -Lösung kann leicht bereitete werden, substituierte Monochloramine entstehen fast quantitativ aus ClOH und Amin, die Umsetzung mit dem entsprechenden Amidosulfit erreicht gute Ausbeuten, die sich mit den auf anderen Wegen erzielten vergleichen lassen:

Subst. Sulfamid	Darstellung aus	Lit.	Ausbeute
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{H})-\text{SO}_2-\text{N}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	16	76%
	$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2^- + \text{ClNHC}_4\text{H}_9$	--	76%
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{H})-\text{SO}_2-\text{N}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	16	73%
	$\text{O}_2\text{SCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	17	57%
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-\text{SO}_2^- + \text{ClNHC}_4\text{H}_9$	--	62%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{H})-\text{SO}_2-\text{N}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{H})-\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9$	18	50%
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{H})-\text{SO}_2^- + \text{ClNHC}_4\text{H}_9$	--	68-74%

Umsetzung von Amidosulfit mit n-Butyl-dichloramin, $C_4H_9-NCl_2$

N-Butyl-imidodisulfamid, $C_4H_9-N(SO_2-NH_2)_2$, sollte in Analogie zur obigen Sulfamid-Darstellung aus 2 Mol Amidosulfit und 1 Mol n-Butyl-dichloramin entstehen. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch n-Butylsulfamid, $C_4H_9NH-SO_2-NH_2$, mit 75 % Ausbeute erhalten.

Intermediär tritt wohl das unbekannte N-Chlor-N-butylsulfamid, $H_2N-SO_2-N(Cl)-C_4H_9$, auf, das jedoch rascher mit NH_3 als einem weiteren Molekül Amidosulfit reagiert:



Versuchsteil

Ausgangsstoffe

Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$

200 g (1,16 Mol) 95 proz. $(\text{H}_3\text{N-OH})_2\text{SO}_4$ werden unter Erwärmen in 200 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Zur filtrierten Lösung läßt man unter Rühren innerhalb 90 Minuten 245 ml (3,66 Mol) 60 proz. Oleum tropfen, erhitzt anschließend im Ölbad 10 Minuten auf $100-110^\circ$ und läßt dann langsam erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden durch scharfes Absaugen von Schwefelsäure weitgehend befreit und zweimal in je 600 ml auf -10° vorgekühltem Äther aufgeschlämmt und mit 200 ml kaltem Äther nachgewaschen. Man trocknet im Vakuum über P_4O_{10} . Ausbeute: 225-238 g noch sulfathaltige, bis 92 proz. $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$.

Wird auf das hier angegebene nachträgliche Erhitzen verzichtet, so erhält man 207-221 g an 87 proz. $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$. Sulfatfrei gewinnt man das Präparat (19) durch Auflösen in etwa der gleichen Menge Wasser und Ausfällen mit etwa der 7-fachen Menge Eisessig, wobei zweckmäßig mit Eis gekühlt wird. Man saugt ab, wäscht mit Eisessig, dann Äther und trocknet über P_4O_{10} im Vakuum. Ausbeute: 142-147 g sulfatfreie, ~99 proz. $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$, entsprechend 66-69 % des eingesetzten Rohprodukts oder 54-56 % bezogen auf $(\text{H}_3\text{N-OH})_2\text{SO}_4$.

Die Gehaltsbestimmung erfolgt jodometrisch. Man löst 100-150 mg $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$ in wenig Wasser, gibt 2-3 g KJ zu und säuert mit 40 ml 2 n H_2SO_4 an. Nach Überschichten mit CO_2 läßt man 45 min bei Raumtemperatur stehen. Das gemäß



freigewordene Jod wird titriert.

1 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$ entspricht 5,66 mg $H_2N-O-SO_3H$

Ansatz:

mg Subst.:	103,6	97,6
ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$:	18,3	17,0

$H_2N-O-SO_3H$	Ber.	Gehalt	100 %
(113)	Gef.	99,9	98,4

Natrium-hypochlorit-Lösung

wurde nach der Vorschrift aus Inorganic Synthesis (20) durch Einleiten von Chlor in kalte Natronlauge gewonnen.

Zur Gehaltsbestimmung ließ man 1 ml der NaOCl-Lösung in schwefelsaure KJ-Lösung einfließen und titrierte das ausgeschiedene Jod:

20 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$ entsprechen 1 mmol NaOCl

1 ml Lösung verbrauchte 35,25; 35,30 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$, ist also 1,76 molar.

Der Gehalt der NaOCl-Lösung nahm beim Aufbewahren in der Kälte im Dunkeln innerhalb einer Woche etwa um 0,1 Mol/l ab. Vor jeder Umsetzung mußte daher eine titriert werden.

Alkylamine

Die Handelspräparate wurden ohne weitere Reinigung verwandt. Zur Ermittlung des Gehalts wurden gewogene Proben - etwa 5 mmol Amin enthaltend - in 100 ml Wasser gelöst. Davon wurden je 20 ml in 25 ml 0,1 n HCl pipettiert und die

überschüssige Säure mit 0,1 n NaOH gegen Methylrot titriert.

Methylamin, $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$

Verwandt wurde eine 33 proz. Lösung von Fa. E. MERCK, Darmstadt.

1 ml 0,1 n HCl entspricht 3,107 mg H_3CNH_2
491,1; 498,3 mg Lösung: 50,90; 51,75 ml 0,1 n HCl
d.s. 32,2; 32,3 Gew.% CH_3NH_2

Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

Es wurde ein 98 proz. Präparat (BASF/Ludwigshafen, Rhein) umgesetzt.

1 ml 0,1 n HCl entspricht 7,316 mg $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
336,0; 252,4 mg Subst.: 45,0; 33,8 ml 0,1 n HCl
d.s. 98,0; 98,0 Gew.% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

n-Butylamin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

der BASF, Ludwigshafen/Rhein enthielt 94 Gew.% $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

1 ml 0,1 n HCl entspricht 7,316 mg $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
412,4; 467,3 mg Subst.: 52,9; 60,1 ml 0,1 n HCl
d.s. 94,2; 94,1 Gew.% $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

Lösungen von Monochloraminen, $\text{R}_2\text{N}-\text{Cl}$ (R = H oder Alkyl)

Monochloramine wurden nach COLEMAN und HAUSER (21) aus Amin und NaOCl-Lösung gewonnen. 230 mmol Amin wurden in Anteilen zur -50° kalten wäbrigen NaOCl-Lösung gegeben,

welche die berechnete Hypochloritmenge (200-230 mMol) enthielt. NH_3 wurde als ~ 6 proz. Lösung, CH_3NH_2 als 32,2 proz. und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ als ~ 50 proz. Lösung verwandt, n-Butylamin unverdünnt. Die Umsetzung zu den Monochloraminen erfolgt rasch; unmittelbar nach dem Zusammengeben entnommene Proben zeigten nicht mehr die für HOCl charakteristische Violett-färbung mit Anilinwasser (Runge-Reaktion). Das Monochloramin bildet sich annähernd quantitativ (22). Wesentlich ist niedrige Mischtemperatur, die am besten durch Zugabe der volumenmäßig kleineren Aminlösung zum größeren Volum der gekühlten NaOCl -Lösung erzielt wird.

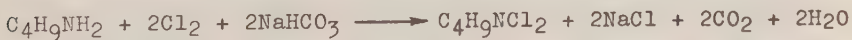
Die zersetzlichen Monochloramin-Lösungen bzw. -Suspensionen wurden mit den Sulfinaten sofort umgesetzt. Zur Reaktion mit Amidosulfiten wurden die Monochloramine mit Äther aufgenommen, die ätherischen Lösungen 0,5 - 1 h über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Mit absol. Äther wurde auf 200 ml aufgefüllt und hiervon 1 ml abpipettiert und jodometrisch bestimmt.

1 mMol $\text{R}_2\text{N}-\text{Cl}$ entspricht 20 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$.

Die Ausbeuten an ätherischer $\text{R}_2\text{N}-\text{Cl}$ -Lösung bezogen auf die ClONa -Menge bewegten sich zwischen 95 -99 %.

N,N-Dichlor-n-butylamin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$

gewinnt man nach JACKSON (23) durch Chlorieren von n-Butylamin:



Zu einer Lösung von 168 g (2 Mol) NaHCO_3 in 1 l kaltem Wasser werden 37 g (0,5 Mol) n-Butylamin (39 g 94 proz.) gegeben. Bei 8-12° wird Cl_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich ein gelboranges Öl ab, das man abtrennt, mit

5 proz. H_2SO_4 , dann mit kaltem Wasser wäscht und über CaCl_2 trocknet. Die anschließende Destillation ergab 55 g (77 %) N,N-Dichlor-n-butylamin vom Sdp. $34^\circ/10$ Torr. Es ist bei Raumtemperatur ziemlich beständig, bei -20° kann es monatelang verwahrt werden.

95,9; 83,4 mg Subst.: 25,95; 22,60 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$
1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ entspricht 3,55 mg $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$ (142) Gehalt 96 %

n-Butylbromid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$

wurde durch Umsetzung von n-Butanol mit 48 proz. HBr dargestellt (24). Ausbeute: 85-90 %; Sdp. $100,5-102,5^\circ$ (Lit. $100-103^\circ$).

Cyclohexylbromid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ wurde analog aus Cyclohexanol und 48 proz. HBr mit 69 % Ausbeute erhalten. Sdp. 163° (Lit. $163-165^\circ$).

Natriumsulfinate, $\text{R-SO}_2\text{Na}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9-$, C_6H_{11} , C_6H_5-)

Sie wurden nach der Vorschrift von ALLEN (25) aus SO_2 und dem in absol. Äther bereiteten Mg-Alkyl- bzw. -Arylbromid gewonnen. Dabei muß unter -15° gekühlt werden, sonst entstehen hauptsächlich Alkohol, Dialkyl und Sulfoxid (26). Auch darf SO_2 nicht im Überschuß einwirken, weil dann freie Sulfinsäure auftritt (27), die in Sulfonsäure und Thiolsulfonsäureester (28) disproportioniert:



Geradkettige, aliphatische Sulfinsäuren lassen sich umso leichter darstellen, je länger die Kette ist (25). Mit ihr nimmt die Löslichkeit der Mg-Salze in Wasser ab. Ziemlich schwerlöslich ist bereits $(C_7H_{13}-SO_2)_2Mg$.

Die Grignard-Lösung wurde immer aus 0,25 Mol Alkyl- bzw. Arylbromid in 200 ml absol. Äther mit aktiviertem Mg bereitet. Die äquimolare Menge trockenes SO_2 , durch Verflüssigen in einer kleinen graduierten Waschflasche gemessen, wurde in die mit Methanol-Trockeneis gekühlte und heftig gerührte Lösung mit trockenem N_2 eingeblasen. Es entstand ein weißer bis hellgelber Kristallbrei von Mg-Sulfinat, der auf Eis gegossen, dann abgenutscht wurde:



Zur Überführung in die Na-Salze wurden die Mg-Sulfinate in heißem Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und mit 50-100 proz. Sodaüberschuß behandelt:



Das vom $MgCO_3$ abgesaugte Filtrat (~ 100 ml) wurde im Rotationsverdampfer bei $\sim 50^\circ$ unter 15 Torr zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem Methanol extrahiert. Nach Verdunsten des Methanols im Vakuum wurden die Sulfinate als fast weiße Pulver erhalten. Sie sind nicht hygroskopisch.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration mit 0,1 n MnO_4^- im alkalischen Gebiet (25):



1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 0,03 mmol Sulfinat.

50-100 mg Sbst. wurden in ~ 300 ml Wasser gelöst und 10 ml 0,5 n NaOH zugefügt. Titriert wurde bei Raumtemperatur, als Elektroden dienten Platin und Kalomel. Am Endpunkt trat ein Potentialsprung von ~ 100 mV auf.

Die gewonnenen Präparate sind meist unreine Sulfinate. Dies stört jedoch die Umsetzung mit Aminierungsmitteln nicht, da sich die Sulfonsäureamide leicht aus den Reaktionsprodukten abtrennen lassen. Um reine Sulfinate zu gewinnen, wird das rohe Sulfinat in überschüssiger 2 n HCl gelöst, die mit Äther überschichtet ist. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige 2-3 mal mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit konz. Sodalösung geschüttelt, bis kein CO_2 mehr entweicht. Die alkalischen Lösungen werden im Wasserstrahlvakuum eingedampft, der Rückstand zweimal mit heißem absol. CH_3OH ausgezogen, filtriert und eingedampft, das gewonnene Na-Sulfinat dann getrocknet.

75,3; 73,5 mg Sbst.: 16,01; 15,50 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 4,32 mg $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$

121,2; 152,3 mg Sbst.: 190,6; 238,5 mg BaSO_4 (WURZSCHMITT)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$ (144) Gehalt 92; 91 %; Ber. S 22,2

Gef. 21,6; 21,5

13,9 g 44 proz. Präparat entsprechend 6,1 g reinem $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$ ergaben 2,5 g 92 proz. Sulfinat (2,3 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$): 38 % Ausbeute.

ALLEN (25) gibt 1942 für die geradkettig-aliphatischen Na-Sulfinate die Formel $\text{R-SO}_2\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$ an. Der Trockenverlust beim 92 proz. gereinigten n-Butylsulfinat nach 4-5 h Erhitzen auf 96° unter 11 Torr über P_4O_{10} ergab jedoch, daß bei Extraktion mit Methanol wasserfreies $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Na}$ erhalten wird.

Der Sulfinatgehalt erlitt beim Trocknen keine Einbuße.

213,1; 273,5 mg Sbst.: 210,0; 272,5 mg

$C_4H_9SO_2Na$ (144) Gef. Trockenverlust 1,4; 0,4 %

$C_4H_9SO_2Na, H_2O$ (162) Ber. 11,1 %

95,3 mg Sbst.: 20,32 ml 0,1 n MnO_4^- (nach dem Trocknen)

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 4,32 mg $C_4H_9SO_2Na$

$C_4H_9SO_2Na$ (144) Gehalt 92 %

Na-Äthyl-sulfinat, $C_2H_5-SO_2Na$

84,0 mg Sbst.: 12,51 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 3,48 mg $C_2H_5SO_2Na$

$C_2H_5-SO_2Na$ (116) Gef. Gehalt 52 %

Ausbeute: 13,3 g 52 proz. Präparat; (24 %, bezogen auf C_2H_5Br)

Na-n-Butyl-sulfinat, $C_4H_9-SO_2Na$ (3 Ansätze)

53,8; 61,5; 104,8 mg Sbst.: 9,54; 6,22; 12,97 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 4,32 mg $C_4H_9SO_2Na$

$C_4H_9SO_2Na$ (144) Gef. Gehalt 76; 44; 54 %

Ausbeute: 14,7 g 76 proz. Präparat; (31 %, bezogen auf C_4H_9Br)

31,2 g 44 " " (38 %)

16,7 g 54 " " (25 %)

Na-Cyclohexyl-sulfinat, $C_6H_{11}-SO_2Na$ (2 Ansätze)

84,4; 178,8 mg Sbst.: 4,51; 13,59 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 5,10 mg $C_6H_{11}SO_2Na$

$C_6H_{11}SO_2Na$ (170) Gef. Gehalt 27; 39 %

Ausbeute: 18,9 g 27 proz. Präparat; (12 %, bezogen auf $C_6H_{11}Br$)
32,0 g 39 " " (29 %)

Na-Phenyl-sulfinat, $C_6H_5-SO_2Na$

80,0 mg Sbst.: 5,82 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 4,92 mg $C_6H_5SO_2Na$

$C_6H_5SO_2Na$ (164) Gef. Gehalt 36 %

Ausbeute: 14,0 g 36 proz. Präparat; (12 %, bezogen auf C_6H_5Br)

Na-p-Toluol-sulfinat, $CH_3-C_6H_4-SO_2Na, 2H_2O$

wurde aus p-Toluolsulfochlorid durch Reduktion mit Zinkstaub erhalten (29):

86,1 mg Sbst.: 10,53 ml 0,1 n MnO_4^-

1 ml 0,1 n MnO_4^- entspricht 6,42 mg $CH_3-C_6H_4-SO_2Na, 2H_2O$

$C_7H_7SO_2Na, 2H_2O$ (214) Gef. Gehalt 78,5 %

Ausgehend von 100 g $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$ (0,53 Mol) wurden 63,2 g 78,5 proz. $CH_3-C_6H_4-SO_2Na, 2H_2O$ erhalten (44 %). Es ist leicht löslich in Wasser und CH_3OH .

Trocknung

Wo nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur und 14 Torr etwa 16 h über $CaCl_2$ getrocknet.

Umsetzung von Alkyl- und Arylsulfinaten mit $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$

Allgemeine Vorschrift

2,26 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$ werden in 10 ml Wasser und 10 ml Methanol gelöst, mit 1-2 Tropfen Methylrot versetzt und unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung vorsichtig mit ~ 10 m NaOH neutralisiert (30). Hierzu werden 20 mMol des Na-Sulfinats, gelöst in 20-50 ml Wasser, portionsweise unter Rühren und Kühlen gegeben. Man rührt noch etwa 30-60 min bei Raumtemperatur weiter, setzt dann etwa das doppelte Volum Methanol (~ 200 ml) zu, saugt vom ausgeschiedenen Na_2SO_4 ab, säuert mit 2n Essigsäure an und dampft im Wasserstrahlvakuum bei $30-40^\circ$ die Lösungsmittel ab. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach dem vorhandenen Sulfonsäureamid.

Äthan-sulfonsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{NH}_2$

Ansatz: 3,40 g 52 proz. (15,2 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{Na}$

2,26 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$

Aufarbeitung: Der erhaltene Rückstand wurde mit Äther im Soxhlet extrahiert. Umkristallisieren aus Äther. Ausbeute 1,10 g (66 %); Schmp. $57-59^\circ$ (Lit. 58°).

211,3 mg Subst.: 448,0 mg BaSO_4 (Aufschluß nach WURZSCHMITT)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	Ber.	S 29.3
(109)	Gef.	29,2

n-Butan-sulfonsäureamid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-SO}_2\text{NH}_2$

Ansatz: 3,78 g 76 proz. (20 mMol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{-SO}_2\text{Na}$

2,26 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$

Aufarbeitung: Der Abdampfrückstand wurde mit Äther extrahiert, das Sulfonsäureamid mit Ligroin (Siedebereich 110-130°) gefällt. In der gleichen Weise erfolgte die Reinigung. Ausbeute: 1,85 g (68 %); Schmp. 47° (Lit. 45°).

4,145 mg Sbst.: 5,347 mg CO₂; 2,904 mg H₂O
3,735 mg Sbst.: 0,358 ml N₂ (23,0°; 733 Torr)

C ₄ H ₁₁ NO ₂ S	Ber.	C 35,0	H 8,1	N 10,2
(137)	Gef.	35,2	7,9	10,7

Cyclohexan-sulfonsäureamid, C₆H₁₁-SO₂NH₂

Ansatz: 10,9 g 39 proz. (25 mMol) C₆H₁₁-SO₂Na
2,83 g (25 mMol) H₂N-O-SO₃H

Aufarbeitung: Der erhaltene Rückstand wurde mit Äther extrahiert, das Sulfonsäureamid hieraus mit Ligroin (Siedebereich 110-130°) gefällt.

Ausbeute: 3,05 g (75 %); Schmp. 94,0-94,5° (Lit. 94-95°).

4,970 mg Sbst.: 8,130 mg CO₂; 3,527 mg H₂O
4,301 mg Sbst.: 0,326 ml N₂ (24,0°; 739 Torr)

C ₆ H ₁₃ NO ₂ S	Ber	C 44,1	H 8,0	N 8,6
(163)	Gef.	44,6	8,0	8,5

Benzol-sulfonsäureamid, C₆H₅-SO₂NH₂

Ansatz: 1,56 g 36 proz. (3,5 mMol) C₆H₅-SO₂Na
1,13 g (10 mMol) H₂N-O-SO₃H

Aufarbeitung: Der Rückstand wurde mit Äther/Methanol (~ 1:1) extrahiert, die Lösungsmittel abgedampft und das Sulfonsäureamid aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 0,3 g (55 %);

Schmp. 147-154° (Lit. 147-148°).

4,407 mg Subst.: 7,480 mg CO₂; 1,761 mg H₂O

C ₆ H ₇ NO ₂ S	Ber.	C 45,8	H 4,5
(157)	Gef.	46,3	4,5

p-Toluol-sulfonsäureamid, CH₃-C₆H₄-SO₂NH₂

Ansatz: 5,42 g 79 proz. (20 mmol) CH₃-C₆H₄-SO₂Na, 2H₂O

2,26 g (20 mmol) H₂N-O-SO₃H

Aufarbeitung: Das Reaktionsgut wurde mit Äther extrahiert, dieser abgedunstet und das Sulfonsäureamid aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: (2 Ansätze) 2,66; 3,74 g Rohprodukt, woraus 2,27; 2,20 g (67; 64 %) reines Sulfonsäureamid gewonnen wurde. Schmp. 136-137° (Lit. 137°).

Umsetzung von R-SO₂Na mit Monochloraminen

Monochloramin

Allgemeine Vorschrift

Die frisch bereitete Lösung von 15 mmol Monochloramin wird mit der gekühlten Lösung von 10 mmol Sulfinat in ~ 25 ml Wasser vereinigt. Man läßt 1-4 h bei Raumtemperatur stehen, wobei die oxydierende Wirkung gegen HJ verschwindet. Nach dem Ansäuern mit 2 n Essigsäure wird im Wasserstrahlvakuum bei ~ 60° das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aufgearbeitet.

n-Butan-sulfonsäureamid, $C_4H_9-SO_2NH_2$

Ansatz: 0,64 g 76 proz. (3,4 mMol) $C_4H_9-SO_2Na$
3,5 ml 1,56 m (5,5 mMol) NaOCl-Lösung
1,5 ml 21 proz. NH_3 in 3,5 ml Wasser (19 mMol)

Ausarbeitung: Der erhaltene Rückstand wurde mit Äther extrahiert, aus dieser Lösung das Säureamid mit Ligroin (Siedebereich $110-130^\circ$) gefällt. Ausbeute: 0,28 g (60 %); Schmp. $42,5-45^\circ$. Im Gemisch mit dem mittels $H_2N-O-SO_3H$ dargestellten Produkt trat keine Schmp.-Erniedrigung auf.

p-Toluolsulfonsäureamid, $CH_3-C_6H_4-SO_2NH_2$

Ansatz: 2,71 g 79 proz. (10 mMol) $CH_3-C_6H_4-SO_2Na, 2H_2O$
2,0 ml 21 proz. NH_3 (25 mMol) in 3 ml Wasser
8,0 ml 1,58 m (13 mMol) NaOCl-Lösung

Aufarbeitung: Ein Teil des Sulfonsäureamids fällt beim Vereinigen der Ausgangsstoffe aus, ein weiterer beim Ansäuern. Der Eindampfrückstand wurde mit Äther extrahiert.

Ausbeute: 0,92 g Rohprodukt, welches aus absol. Äthanol umkristallisiert 0,72 g (42 %) p-Toluol-sulfonsäureamid vom Schmp. $135-136^\circ$ (Lit. 136°) ergab. Die Mischung mit dem mittels $H_2N-O-SO_3H$ dargestellten Präparat zeigte keine Schmelzpunktsänderung.

Monomethyl-monochloramin

N-Methyl-n-butan-sulfonsäureamid, $C_4H_9-SO_2NH-CH_3$

Die wäßrige Lösung von Monomethyl-monochloramin wurde aus 15 g (156 mMol) 32 proz. Monomethylamin-Lösung und

72 ml (115 mMol) 1,61 m NaOCl-Lösung unter +2° bereitet und mit Anilinwasser die Abwesenheit von Hypochlorit festgestellt. Dann wurde auf -10° abgekühlt und die Lösung von 19,0 g 76 proz. (100 mMol) Na-n-Butylsulfonat in 25 ml Wasser von Raumtemperatur portionsweise zugegeben. Die Mischung blieb etwa 4 h bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln stehen, bis die Oxydationswirkung gegen angesäuerte Jodidlösung erloschen war. Dann wurde mit 2 n HCl vorsichtig angesäuert, mit Äther dreimal ausgeschüttelt, die Ätherextrakte vereinigt und 1 h über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurden im Wasserstrahlvakuum die Lösungsmittelreste abgesaugt und das verbleibende bräunliche Öl der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei der ersten Destillation bei 120,5° und 0,1 Torr, bei der folgenden bei 111,113°/0,06 Torr über. Ausbeute: 6,0 g (40 %).

Erst nach fünfmaligem Destillieren wurde eine völlig farblose, bewegliche Flüssigkeit erhalten. Sie besitzt einen schierlingartigen, üblen Geruch, ist in Wasser etwas, in Alkohol oder Äther gut löslich.

Der Brechungsindex wurde mit dem ABBE-Refraktometer der Fa. C. ZEISS, Jena, bestimmt und betrug nach der 3. Destillation n_D^{25} 1,4563, nach der 4. Destillation n_D^{25} 1,4556, nach der 5. n_D^{25} 1,4554. Schmp. -2°.

292,6 mg Sbst.: 445,8 mg BaSO₄ (Aufschluß nach WURZSCHMITT)
 5,908 mg Sbst.: 8,692 mg CO₂; 4,587 mg H₂O
 4,349 mg Sbst.: 0,353 ml N₂ (25,0°; 737 Torr)

C ₅ H ₁₃ NO ₂ S	Ber.	C 39,7	H 8,7	N 9,3	S 21,2
(151)	Gef.	40,2	8,7	9,0	20,9

N-Methyl-p-toluol-sulfonsäureamid, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH-CH}_3$

Zu einer Lösung von 11,9 mmol Monomethyl-monochloramin in 10 ml Wasser wurden 2,71 g 79 proz. (10 mmol) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 7,5 ml Wasser gegeben, wobei sofort ein weißer flockiger Niederschlag entstand. Etwa 30 min wurde das Gemisch auf 60° erwärmt, dann gut abgekühlt und abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurden nach Ansäuern mit 2 n Essigsäure noch 0,4 g gewonnen.

Gesamtausbeute: 1,35 g (73 %) eines recht reinen Produkts vom Schmp. $71\text{--}76^\circ$. Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol (1:2) lieferte Kristallplatten, Schmp. $74\text{--}76^\circ$ (Lit. 75° ; $78\text{--}79^\circ$; 76°). Ausbeute: 1,00 g (54 %).

Es zeigte sich, daß die Bildung des Sulfonsäureamids auch erfolgt, wenn die Monomethyl-monochloramin-Lösung nicht vorher bereitet wurde:

2,71 g 79 proz. (10 mmol) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 1,5 g einer 32 proz. CH_3NH_2 -Lösung versetzt (16 mmol). Hierzu wurden unter Kühlung 6 ml 1,76 m (10,5 mmol) NaOCl-Lösung gegeben; N-Methyl-p-toluol-sulfonsäureamid schied sich als weißes Kristallmehl ab: 0,72 g (39 %). Umkristallisieren aus verdünntem Methanol (1:1) lieferte 0,3 g (16 %) vom Schmp. $72\text{--}76^\circ$.

N,N-Diäthyl-monochloramin

N,N-Diäthyl-n-butansulfonsäureamid, $C_4H_9-SO_2-N(C_2H_5)_2$

72 ml 1,61 m (115 mMol) NaOCl-Lösung wurden auf -30° gekühlt und hierzu 11,0 g (150 mMol) Diäthylamin in 15 ml Wasser gegeben. $(C_2H_5)_2NCl$ ist in Wasser ziemlich schwerlöslich und bildet eine ölige Oberschicht. Die Lösung von 19,0 g 76 proz. (100 mMol) $C_4H_9-SO_2Na$ in 25 ml Wasser wurde in kleinen Anteilen zur -10° kalten N,N-Diäthyl-monochloramin-Suspension gegeben. Eine Wärmetönung war dabei nicht zu beobachten. Die Mischung wurde ~ 4 h geschüttelt; dann entstand aus JH kein J_2 mehr. Nach dem Ansäuern mit 2 n HCl wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen 1 h über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wurde abgedunstet, im Wasserstrahlvakuum die Lösungsmittelreste beseitigt (bis 100°) und das bräunliche Öl im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 102-102,5 $^\circ$ /0,15 Torr über. Ausbeute: 6,0 g (31 %).

N,N-Diäthyl-n-butansulfonsäureamid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 83 $^\circ$ /0,05 Torr. Beim Abkühlen tritt bei $\sim -20^\circ$ langsam Kristallisation ein; beim Erwärmen schmilzt die Substanz zwischen -20 und -18° . Die Wasserlöslichkeit ist gering, gute Löslichkeit besteht in Alkohol, Äther und Aceton. Brechungsindex n_D^{25} 1,4500, gemessen mit dem ABBÉ-Refraktometer der Fa. C. ZEISS, Jena (Lit. n_D^{25} 1,4502 (31)).

211,7 mg Sbst.: 248,3 mg $BaSO_4$ (Aufschluß nach WURZSCHMITT)
3,614 mg Sbst.: 0,245 ml N_2 (23,0 $^\circ$; 735 Torr)
6,023 mg Sbst.: 10,897 mg CO_2 ; 5,151 mg H_2O

$C_8H_{19}NO_2S$	Ber.	C 49,7	H 9,9	N 7,3	S 16,6
(193)	Gef.	49,4	9,6	7,6	16,1

N,N-Diäthyl-p-toluol-sulfonsäureamid, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

7,5 ml 1,58 m (12 mMol) NaOCl-Lösung wurden auf -30° abgekühlt und 1,1 g (15 mMol) Diäthylamin in 10 ml Wasser zugefügt. Bei -10° wurden 2,71 g 79 proz. (10 mMol) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 7,5 ml Wasser eingebracht, wobei ein kräftiger Niederschlag weißer Kristallschuppen auftrat. Die Reaktion wurde durch halbstündiges Erwärmen auf $\sim 70^\circ$ beendet, die nach dem Abkühlen erhaltenen Kristalle abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet.

Ausbeute: 1,3 g (57 %). Umkristallisieren aus Ligroin (Siedebereich $110\text{-}130^\circ$) lieferte 1,15 g (51 %) N,N-Diäthyl-p-toluol-sulfonsäureamid vom Schmp. $59\text{-}60^\circ$ (Lit. 60°).

Bemerkungen:

a) Aus 1,36 g 79 proz. (5mMol) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser und 0,37 g (5mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wurden unter Kühlung auf -10° und Zutropfen von 3 ml 1,76 m (5 mMol) NaOCl-Lösung nach 4 h Stehen bei Raumtemperatur 0,64 g (56 %) Sulfonsäureamid gefällt. Schmp. $58\text{-}59^\circ$.

Es ist also nicht nötig erst eine Diäthyl-monochloramin-Suspension darzustellen.

b) Versetzt man jedoch das Sulfinat zuerst mit NaOCl, so tritt Oxydation ein, die nachträgliche Zugabe von Amin führt unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht zum Sulfonsäureamid. Aus dem p-Toluol-sulfinat bildete sich in etwa 40 proz. Ausbeute das in Wasser schwerlösliche p-Toluolsulfochlorid.

Umsetzung von Ammonium-amidosulfit, $O_2S, 2NH_3$, mit $H_2N-O-SO_3H$ zu Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$

In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und KOH-gefülltem Trockenrohr als Gasauslaß wurden ~ 50 ml trockenes NH_3 verflüssigt. Als Zuführung hat sich ein 20 mm weites Glasrohr gut bewährt, da es nicht verstopft wird. Daneben wurden in einer kleinen graduierten Waschflasche zur groben Volumbestimmung ~ 12 ml über P_4O_{10} getrocknetes SO_2 (~ 19 g, d.s. $\sim 0,3$ Mol) verflüssigt. Dann wurde es mit über P_4O_{10} getrocknetem N_2 in das mit Methanol-Trockeneis auf -70° gekühlte flüssige NH_3 unter Rühren eingeblasen. Sofort schied sich gelb bis orange gefärbtes, mehlig-kristallines sog. Ammonium-amidosulfit, $NH_2-SO_2NH_4 = O_2S, 2NH_3$, ab.

Nun wurden 12,0 g 94 proz. ($0,1$ Mol) $H_2N-O-SO_3H$ in kleinen Anteilen in ~ 30 min eingetragen, wobei unter Zischen und Bildung weißer Nebel Hydroxylamin-O-sulfonat teilweise verpuffte. Nach 2 h Rühren wurde die Kühlung entfernt und NH_3 über Nacht abgedunstet.

Der Rückstand, dessen Papierchromatogramm Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$, neben SO_4^{-2} und $H_2N-SO_3^-$ zeigte, wurde im Wasserstrahlvakuum 14 h bei Raumtemperatur über P_4O_{10} getrocknet. Er wog ~ 25 g und machte aus angesäuerter Jodidlösung kein Jod frei. 7 h Extraktion mit heißem Methylacetat, Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen lieferte 6,8 g Rohprodukt (Schmp. $76-90^\circ$) neben 18,6 g Extraktionsrückstand. Umkristallisieren aus Methylacetat führte zu 6,3 g (66 % bezogen auf $H_2N-O-SO_3H$) reinem Sulfamid vom Schmp. $89-90^\circ$. Nochmalige Kristallisation aus Methylacetat ergab analysenreines $O_2S(NH_2)_2$ vom Schmp. $90-91,5^\circ$.

Darstellung von n-Butylsulfamid, $C_4H_9-NH-SO_2-NH_2$ aus Ammonium-amidosulfit und n-Butyl-monochloramin, C_4H_9NH-Cl

Aus etwa 50 ml flüssigem NH_3 und $\sim 0,3$ Mol SO_2 wurde bei -70° Ammonium-amidosulfit als orangefarbene Suspension in flüssigem NH_3 bereitet und dazu in 30 min 21,5 g (0,2 Mol) C_4H_9NH-Cl gelöst in ~ 50 ml Äther bei -60° getropft. Es wurde im Kühlbad 90 min weiter gerührt, dann die Kühlung entfernt und nochmals 4 h gerührt, bis HJ nicht mehr oxydiert wurde. Dann wurden 30 ml Wasser zugesetzt, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, dieser abdestilliert und die erhaltene gallertige Masse (~ 25 g) aus CH_2Cl_2 unkristallisiert.

Zur Erhöhung der Ausbeute wurde die wäßrige Phase bei 50° und 11 Torr eingedampft und im Soxhlet mit Äther 90 min extrahiert. Es wurden 3 g farbloses Öl gewonnen, die sich ebenfalls aus CH_2Cl_2 umkristallisieren ließen.

Gesamtausbeute: 23 g (76 %), Schmp. $45-48^\circ$.

58,5; 64,0 mg Sbst.: 7,45; 8,20 ml 0,1 n HCl

(Aufschluß nach WIENINGER)

212,3; 143,4 mg Sbst.: 325,0; 219,4 mg $BaSO_4$

(Aufschluß nach WURZSCHMITT)

4,428 mg Sbst.: 5,145 mg CO_2 ; 3,085 mg H_2O

$C_4H_{12}N_2O_2S$	Ber.	C 31,6	H 8,0	N 18,4	S 21,1
(152)	Gef.	31,0	7,8	17,9; 18,0	21,0

n-Butyl-sulfamid bildet fettige Kristallschuppen, deren Schmp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei $51-52^\circ$ liegt (Lit. Schmp. 52°). Die Verbindung ist sehr leicht in Äther und Methanol löslich, recht gut auch in kaltem Wasser.

Gewinnung von sym. Di-n-Butylsulfamid, $C_4H_9-NH-SO_2-NH-C_4H_9$

In eine Lösung von 62,5 g 94 proz. (0,8 Mol) $n-C_4H_9NH_2$ in 50 ml absol. Äther wurden 0,3 Mol SO_2 bei -70° eingeleitet. Zum farblosen Gemisch wurden 21,5 g (0,2 Mol) $n-C_4H_9NH-Cl$ in 100 ml Äther in 15 min getropft; nach 30 min wurde die Kühlung entfernt. Im Verlauf von 2 h bildet sich eine klare Lösung, HJ wird nicht mehr oxydiert. Der Äther wurde im Rotationsverdampfer abgetrennt und 100 ml Wasser zum gelatinösen Rückstand gegeben. Der darin nur wenig lösliche Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet: 25,9 g (62 % bezogen auf $n-C_4H_9NH-Cl$); Schmp. $122-126^\circ$.

Die analysenreine Verbindung wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus viel heißem Wasser gewonnen und hatte einen Schmp. von $126,5-127^\circ$ (Lit. Schmp. $38-39^\circ$ (16); $126,5^\circ$ (17)).

180,4; 169,0; 192,4 mg Sbst.: 203,4; 192,1; 218,9 mg $BaSO_4$
(Aufschluß nach WURZSCHMITT)

4,819 mg Sbst.: 8,167 mg CO_2 ; 4,103 mg H_2O

4,368 mg Sbst.: 0,539 ml N_2 (28° ; 729 Torr)

$C_8H_{20}N_2O_2S$	Ber.	C 46,1	H 9,7	N 14,5	S 15,4
(208)	Gef.	46,2	9,5	13,4	15,5; 15,6; 15,7

Sym. Di-n-Butylsulfamid löst sich gut in Alkohol und CCl_4 , in C_6H_6 ist es mäßig, in Ligroin wenig löslich, ebenso in Wasser.

Darstellung von N,N-Diäthyl-N'-n-butylsulfamid,
 $(C_2H_5)_2N-SO_2-NHC_4H_9$

60,0 g 98 proz. (0,8 Mol) $(C_2H_5)_2NH$ wurden in 50 ml absol. Äther auf -70° mit Methanol-Trockeneis abgekühlt und 0,3 Mol SO_2 wie beschrieben zugeführt. Es entstand ein weißer Kristallbrei. Eine ätherische Lösung von 20,9 g (195 mmol) $n-C_4H_9NH-Cl$ wurde in 15 min zugetropft, dann 1 h weiter gerührt. Schon nach 30 min wirkt das Reaktionsgut nur noch schwach oxydierend gegen HJ. Ohne Kühlung wurde noch etwa 1 h gerührt; beim Erreichen von Raumtemperatur trat Gelbfärbung auf.

Nun wurden 50 ml Wasser zugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden nacheinander mit Wasser, 1 n HCl, ferner 1 m $NaHCO_3$ -Lösung und wieder Wasser behandelt, über Na_2SO_4 getrocknet, schließlich destilliert. Sdp. $124-127^\circ/0,07$ Torr.

Ausbeute: 30,0 g gelbes Öl (74 % bezogen auf $n-C_4H_9NH-Cl$).

In einem weiteren Ansatz wurden 22,7 g (212 mmol) $n-C_4H_9NH-Cl$ umgesetzt und 30,0 g (68 %) $(C_2H_5)_2N-SO_2-NH-C_4H_9$ erhalten.

2-mal destilliert: Sdp. $100-106^\circ/0,05$ Torr; n_D^{25} 1,4520
 3-mal " Sdp. $101-106^\circ/0,07$ Torr; n_D^{25} 1,4523
 (Lit. Sdp. $87^\circ/0,1$ Torr; n_D^{25} 1,4510 (18))

4,211 mg Sbst.: 7,179 mg CO_2 ; 3,270 mg H_2O

6,385 mg Sbst.: 0,745 ml N_2 (27° ; 728 Torr)

227,9; 226,1 mg Sbst.: 257,5; 258,0 mg $BaSO_4$ (WURZSCHMIDT)

$C_8H_{20}N_2O_2S$	Ber.	C 46,1	H 9,7	N 13,5	S 15,4
(208)	Gef.	46,5	8,7	12,7	15,5; 15,7

Umsetzung von Ammonium-amidosulfit mit n-Butyl-dichloramin,
 $\text{Cl}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$

Aus 50 ml flüssigem NH_3 und 10,4 Mol SO_2 wurde, wie bisher bei -70° Ammonium-amidosulfit gewonnen und 11,4 g 96 proz. (77 mmol) $\text{Cl}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ in 50 ml absol. Äther unter Rühren zugetropft. 3,5 h wurde im Kühlbad weitergerührt, wobei die Oxydationswirkung gegen HJ allmählich nachläßt; der nach Abblasen des NH_3 hinterbleibene Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum von Lösungsmittelresten befreit, dann geteilt.

Ein Teil wurde mit absol. Äthanol extrahiert, jedoch kein n-Butyl-imidodisulfamid isoliert. Der Rest wurde mit absol. Äther extrahiert, mit Petroläther gefällt und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. So wurden auf die Gesamtmenge bezogen 75 % n-Butylsulfamid, $\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, erhalten; Schmp. $45-49^\circ$; Mischschmp. mit auf anderem Wege hergestelltem n-Butylsulfamid: $45-51,5^\circ$.

II. Aminierung von Monothiocarbonaten

Allgemeiner Teil

1896 stellte M. BUSCH (32) aus Phenyl-dithiobiazolon-disulfid durch Einwirkung von NH_3 Phenyl-dithiobiazolon-hydrosulfamin her:



und schreibt: "...die entstandene Aminoverbindung ist der Repräsentant einer neuen Körperklasse, sie muß als ein Derivat des hypotetischen Hydrosulfamins, $\text{H}_2\text{N-SH}$, betrachtet werden, von welchem man bisher unmittelbare Abkömmlinge nicht erhalten hat." Einige völlig substituierte Derivate waren jedoch auch damals schon bekannt: "Dithiodiäthylamin" (Bis(diäthylamino)-disulfan), $\text{R}_2\text{N-S-S-NR}_2$ (33); Bis(diäthylamino)-sulfan, $\text{R}_2\text{N-S-NR}_2$ (34) und Trichlormethyl-diäthylaminosulfan, $\text{Cl}_3\text{C-S-NR}_2$ (35), ohne daß der Zusammenhang mit dem Thiohydroxylamin beobachtet worden war. Der Name "Thiohydroxylamin" für $\text{H}_2\text{N-SH}$ erscheint 1919 bei VORLÄNDER (36) und hier wurde auch erstmals versucht, den Grundkörper aus Derivaten zu erhalten.

Die große Zahl der bis 1920 bekannten substituierten Thiohydroxylamine wurde durch Umsetzung von Schwefelchloriden (S_2Cl_2 , SCl_2) oder Sulfensäurechloriden, R-S-Cl , bzw.

von Disulfiden mit NH_3 oder Aminen erhalten. 1923 zeigte LECHER (37) in der Hydrolyse von Rhodanaminen einen neuen Weg zu Thiohydroxylamin-derivaten:



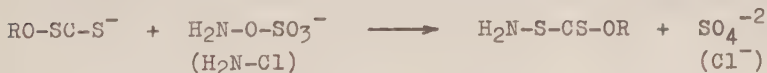
der präparativ erst 1964 von KRAFT (38) verwandt wurde, indem er Ald-rhodanamine der alkalischen Spaltung unterwarf und Thio-oxime erhielt:



Eine Reihe von Thiohydroxylamin-derivaten wurde in neuerer Zeit durch Einwirkung von Aminierungsmitteln, wie $\text{H}_2\text{N-Cl}$ oder $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$, auf nucleophilen Schwefel gewonnen. Aus Thiosulfat und $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$ erhielten 1962 GÖSL und MEUWSEN (30) Thiohydroxylamin-S-sulfonate:



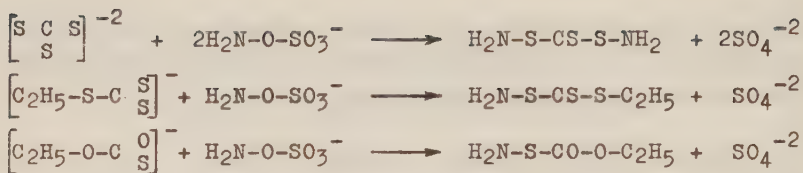
und GÖSL (39) Thiohydroxylamin-S-monothio-carboxylate aus Xanthogenaten:



Ferner wurden disubstituierte Dithio-carbamidsäuren mit $\text{H}_2\text{N-Cl}$ aminiert (40,41,42):



Auch die Umsetzungen von CEBULA (43) gehören hierher, der Trithiocarbonat, Trithiocarbonat-monoäthylester und Monothiocarbonat-O-äthylester aminierte:



S-Acyl-thiohydroxylamine

Ein N-substituiertes Acyl-thiohydroxylamin, N-Phenyl-S-acetyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{S}-\text{CO}-\text{CH}_3$, wurde 1951 von BÖHME (44) aus Acetyl-schwefelchlorid, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{Cl}$, und Anilin dargestellt und N-Acetyl-mercapto-anilin genannt. Es ist ein farbloses Öl, das HJ zu Jod oxydiert und bei $+5^\circ$ nach einigen Stunden in S und Acetanilid zerfällt. Mit Di-äthylamin bzw. Piperidin und Acetyl-schwefelchlorid gelang es dem Autor nicht die zersetzlichen Verbindungen zu fassen.

Die von uns dargestellten Acyl-thiohydroxylamine mit freier Aminogruppe entstehen bei der Aminierung von Mono-thiocarbonaten mit Hydroxylamin-O-sulfonat in wäßriger Lösung:



Es wurden in recht guten Ausbeuten S-Acetyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$, S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$, und S-Benzoyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ erhalten. Über ihre Eigenschaften unterrichtet die Tabelle.

Beim thermischen Zerfall wurden S und das entsprechende Carbonsäureamid gefunden:



Versetzt man die Pyridin-Lösungen von Acyl-thiohydroxylaminen mit Quecksilber(II)-acetat in Pyridin, so wird es zu Hg^0 reduziert. Quecksilbersalze wurden nicht gebildet.

Nachweis

$\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CO-S-NH}_2$ geben die von GÖSL und MEUWSEN (30) beschriebene Nachweisreaktion für Thiohydroxylamin-S-sulfonate, $\text{H}_2\text{N-S-SO}_3\text{Me}$. Eine wäßrige Lösung wurde mit 2n HCl angesäuert und nach 1 - 30 min mit einigen Tropfen 2n NaOH wieder alkalisch gemacht. Dabei tritt eine vorübergehende Rotviolettfröbung auf, die von einer S-Abscheidung begleitet ist. Noch in 0,002 m Lösung ist die Färbung erkennbar. Beim S-Benzoyl-thiohydroxylamin versagt die Reaktion völlig. Dies liegt einmal daran, daß es in kaltem Wasser unlöslich ist, zum andern an der durch das aromatische System bedingten wesentlich höheren Beständigkeit.

Die jodometrische Gehaltsbestimmung erfolgt analog der von GÖSL und MEUWSEN 1962 (30) angegebenen Gleichung für Thiohydroxylamin-S-sulfonate:



Auch die Titration der Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$, verläuft ähnlich:



Sie erfordert jedoch ~ 45 min, wogegen Thiohydroxylamin-

Derivate momentan reagieren. Acyl-thiohydroxylamine müssen sofort titriert werden, da die entstehenden Diacetyl-disulfide hydrolytisch zerfallen, wobei H_2S entsteht und somit Jod verbraucht wird. Diacetyl- und Dihexahydrobenzoyl-disulfid wurden nicht isoliert, jedoch das beständige, wasserunlösliche Dibenzoyl-disulfid.

Analog dem Hydroxylamin kondensieren sich alle $\text{H}_2\text{N-S-R}$ -Verbindungen mit Aldehyden:



Diese Reaktion führte schon 1896 M. BUSCH (32) mit Phenyl-dithiobiazolon-hydrosulfamin und Benz- oder Zimtaldehyd durch. Bei den Acyl-thiohydroxylaminen wurden die Aldehyderivate durch Vereinigen der absolut-äthanolischen Lösungen mit äquimolaren Mengen Aldehyd und einer Spur Eisessig nach mehrtätigem Stehen erhalten.

S-Acetyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$,

ist bei -78° längere Zeit haltbar, der jodometrisch bestimmte Gehalt nahm in ~ 20 Tagen von 95 auf 87 % ab. Bei -20° schon scheidet sich allmählich S ab, bei Raumtemperatur zersetzt sich die Verbindung unter Erwärmen nach 1 bis 15 min zu S und Acetamid. Sehr reine Präparate scheinen beständiger zu sein. Verdünnte absolut-ätherische Lösungen sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, wie mit einer $\sim 0,2$ m Lösung über 50 Tage beobachtet wurde.

Die saure Hydrolyse von $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$

in wäBriger, methanolischer Salpetersäure in der Siedehitze liefert hauptsächlich Schwefel (68-74 % des Gesamt-S), ferner SO_2 (13-24 %), H_2S (1-16 %) und geringe Mengen Sulfat (~ 1 %). In der wäBrig-methanolischen Lösung befand sich noch etwas S, wie durch Oxydation mit Br_2/OH^- festzustellen war.

Der Stickstoff wurde zu 99 % als NH_4^+ gefunden, der Acetylrest geht in Essigsäure über.

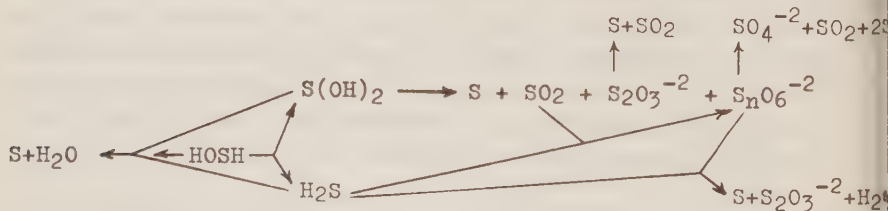
Als Primärschritt der sauren Hydrolyse kann sich unbekanntes, sehr labiles Thiohydroxylamin, $\text{H}_2\text{N-S-H}$, bilden:



Dieses zerfällt entweder in $\text{S} + \text{NH}_3$ oder hydrolysiert sofort zu NH_3 und Sulfensäure:



Die unbekannte HOSH zerfällt in S und H_2O (37) oder disproportioniert sich in H_2S und Schwefeldihydroxid (45), deren Folgereaktionen die gefundenen Endstoffe liefern können. Einige Möglichkeiten zeigt folgende Übersicht:



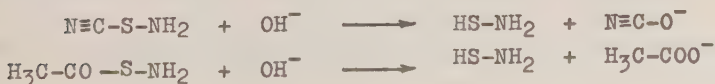
$S(OH)_2$ kann einmal mit H_2S Schwefel liefern (45), dann kann es in komplizierter Weise zerfallen in $S + SO_2 + S_2O_3^{-2} + S_nO_6^{-2}$ (45). Das entstandene SO_2 entweicht teilweise oder reagiert mit H_2S zu $S_nO_6^{-2}$. Daß bei der Reaktion nur $< 1\%$ SO_4^{-2} gebildet wurden, deutet darauf, daß Polythionat mit H_2S zu S und $S_2O_3^{-2}$ reagiert (46), welches in S und SO_2 zerfällt.

Bemerkenswert ist, daß KRAFT (38) bei der sauren Hydrolyse seiner Thio-oxime, $R-CH=N-S-H$, die ebenfalls Derivate des Thiohydroxylamins sind, analoge Ergebnisse erhielt. Auch GÖSL und MEUWSEN (30) fanden bei der sauren Hydrolyse von Thiohydroxylamin-S-sulfonat SO_4^{-2} , SO_2 , H_2S und S .

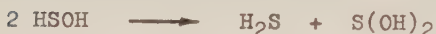
Alkalische Hydrolyse von $H_3C-CO-S-NH_2$

Die Verbindung wurde mit $2n$ $NaOH$ solange erhitzt, bis alles NH_3 entwichen war. Anfangs beobachtet man eine S -Abscheidung, die nach wenigen Minuten wieder in Lösung geht. Darin wurden qualitativ S_x^{-2} und $S_2O_3^{-2}$ nachgewiesen, SO_3^{-2} und SO_4^{-2} traten nicht auf.

Da sich sofort viel S abscheidet, erscheint es am einfachsten, primär die Spaltung der $C-S$ -Bindung anzunehmen, wobei das neben Acetat gebildete Thiohydroxylamin zum Teil sofort in S und NH_3 zerfällt, oder weiter zu Sulfensäure hydrolysiert wird, wie auch LECHER (37) bei der Hydrolyse des Rhodanamins annahm:



Sulfensäure disproportioniert zu H_2S und Schwefeldihydroxid (45). H_2S wird von der Lauge als S^{-2} gebunden und dies löst den ausgefallenen S als Polysulfid; $\text{S}(\text{OH})_2$ liefert in alkalischer Lösung $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (47):



Geschah die alkalische Hydrolyse von $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ bei Anwesenheit von H_2O_2 , dann wurde bei der darauf folgenden Sulfat-Bestimmung nur etwa 90 % vom Gesamt-S erfaßt. Erst nach Zugabe von NO_2^- und Säure wurde sämtlicher S als BaSO_4 gefunden. Zu ~ 10 % entstand demnach Amidosulfat, $\text{H}_2\text{N-SO}_3^-$, welches wie beim $\text{H}_2\text{N-S-SO}_3^-$ (30) durch Oxydation einer S-N-Verbindung entsteht. Folgende, bislang unbekannte

Aldehyd-derivate von $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$

wurden erstmals gewonnen:

Benzyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃
Schmp. 40,5°; Ausbeute: 48 %

Salicyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃
Schmp. 95°; Ausbeute: 70 ^{OH}%

Anisyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C-O-}$ -CH=N-S-CO-CH₃
Schmp. 55°; Ausbeute: 73 %

o-Chlorbenzyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃
Schmp. 77-78°; Ausbeute: 91 %

Cinnamal-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=CH-CH=N-S-CO-CH₃
Schmp. 58-60°; Ausbeute: 33 %

Formaldehyd, Butyraldehyd, Cyclohexanon und Acetophenon kondensieren sich nicht mit $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$.

Die Aldehyd-derivate sind bei Raumtemperatur haltbar. In Wasser und kaltem n-Hexan sind sie unlöslich, aus Alkoholen umkristallisierbar, in den anderen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Von 2 n HCl oder NaOH werden sie allmählich gespalten. HJ wird zu Jod oxydiert, eine Gehaltsbestimmung ist somit möglich.

Die zur Umsetzung gebrachte

Hexahydro-monothiobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CO}-\text{SH}$

wurde bislang in der Literatur nicht beschrieben. Sie wird als 90 proz. Präparat aus Hexahydro-benzoylchlorid und H_2S in Pyridin mit 40 % Ausbeute gewonnen. Es ist eine farblose, übelriechende Flüssigkeit vom Sdp. $84,5^\circ/13$ Torr, die in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, unlöslich in Wasser ist, mäßig löslich in 2 n NaOH unter Salzbildung.

S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin

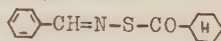
Im Gegensatz zur Acetylverbindung ist S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$, auch bei Raumtemperatur einige Zeit beständig. Es bildet farblose Kristallnadeln vom Schmp. $32-34^\circ$. In Wasser und 2 n NaOH ist es wenig, in sämtlichen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich, 2 n HCl löst bei 20° unter Hydrolyse. Folgende

Aldehyd-derivate von $C_6H_{11}CO-S-NH_2$

wurden mit den entsprechenden Aldehyden hergestellt:

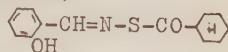
Benzyliden-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,

Schmp. $45-46^{\circ}$; Ausbeute: 32 %



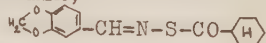
Salicyliden-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,

Schmp. $92-93^{\circ}$; Ausbeute: 80 %



Piperonal-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,

Schmp. $80-81^{\circ}$; Ausbeute: 68 %

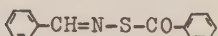


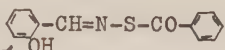
Alle drei sind bei Raumtemperatur beständig und fallen bei der Darstellung praktisch rein als farblose Tafeln oder Blättchen an. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie leicht löslich, aus verschiedenen kann umkristallisiert werden. In Wasser sind sie unlöslich.

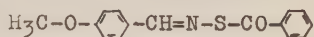
S-Benzoyl-thiohydroxylamin

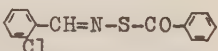
ist unter den drei dargestellten S-Acyl-thiohydroxylaminen das beständigste. Der jodometrisch ermittelte Gehalt einer bei Raumtemperatur aufbewahrten Probe sank innerhalb 6 Wochen von 97,6 % auf 96,1 %. Erst bei 200° färbt sich die Substanz braun. In den gebräuchlichen organischen Solventien ist $C_6H_5CO-S-NH_2$ gut löslich, praktisch unlöslich in kaltem Wasser. Aus Äthanol, CS_2 , Ligroin (Siedebereich $110-130^{\circ}$) und heißem Wasser kann es umkristallisiert werden. Es sind weiße Nadeln vom Schmp. $86-88^{\circ}$.

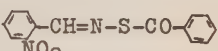
Vom S-Benzoyl-thiohydroxylamin wurden folgende Aldehyd-derivate dargestellt:

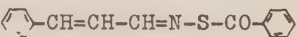
Benzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 98°; Ausbeute: 66 %

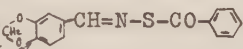
Salicyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 141°; Ausbeute: 68 %

Anisyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 88°; Ausbeute: 77 %

o-Chlorbenzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 78-79°; Ausbeute: 67 %

o-Nitrobenzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 121-122°; Ausbeute: 76 %

Cinnamal-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 131-132°; Ausbeute: 91 %

Piperonal-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 
Schmp. 132-133°; Ausbeute: 85 %

Formaldehyd und Cyclohexanon kondensierten sich nicht mit S-Benzoyl-thiohydroxylamin.

Die Aldehyd-derivate sind beständig, erst bei $\sim 250^\circ$ erfolgt Gelbfärbung. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln werden sie meist gut aufgenommen. Aus Alkoholen, Acetonitril und Eisessig sind die Körper umkristallisierbar, oft auch aus unpolaren Lösungsmitteln, wie Ligroin. In Wasser sind alle Verbindungen unlöslich.

2 n NaOH oder H₂SO₄ greifen bei Raumtemperatur nur schwer an. Die ätherische Lösung konnte sogar mit 30 proz. NaOH mehrere Stunden geschüttelt werden, ohne daß nennens-

werte Hydrolyse eintrat. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen. Die von KRAFT (41) durch alkalische Hydrolyse von Ald-rhodanaminen dargestellten Thio-oxime werden auf dem Weg der Spaltung von Aldehyd-S-benzoyl-thiohydroxylaminen nicht erhalten:



Anwendung energischerer Mittel - Hydrolyse bei erhöhter Temperatur in homogener Phase - ist zwecklos, weil dann etwa gebildetes Thio-oxim sofort weiter abgebaut wird.

Versuchsteil

Ausgangsstoffe und Lösungsmittel

100 ml Methanol, 5 g Mg-Späne und 0,5 g Jod zur Aktivierung, ergaben eine $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ -Suspension, zu der 900 ml CH_3OH gegeben und 30 min unter Rückfluß erhitzt wurden. Das Solvens wurde dann unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert. Sdp. $64^\circ/740$ Torr.

Käufliches Äthanol wurde 18 h über fein gepulvertem CaO (200 g / Liter) unter Rückfluß gekocht und dann unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert. Sdp. $78^\circ/743$ Torr.

Monothioessigsäure, CH_3COSH

der Fa. Fluka AG, St. Gallen, wurde vor Gebrauch destilliert: Sdp. $86-88^\circ/738$ Torr. Zur Gehaltsbestimmung wurde mit 0,1 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator titriert.

158,0; 170,2 mg Sbst.: 19,9; 21,4 ml 0,1 n NaOH
1 ml 0,1 n NaOH entspricht 7,6 mg CH_3COSH
84,2; 90,1 mg Sbst.: 257,1; 275,2 mg BaSO_4 (WURZSCHMITT)

$\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$	Ber.	S 42,1	Gehalt 100
(76)	Gef.	41,9; 41,9	96

Monothioessigsäure ist in kaltem Wasser mäßig löslich, besser in warmem, in Alkoholen und besonders in unpolaren organischen Solventien ist sie leicht löslich. Lauge löst unter Salzbildung.

Hexahydrobenzoesäure, $C_6H_{11}COOH$ wurde aus $C_6H_{11}MgBr$ und CO_2 (48) dargestellt:

Aus 116 g (0,71 Mol) Cyclohexylbromid in 500 ml absol. Äther und 17,3 g durch Zugabe einiger Jodkristalle aktivierten Mg-Spänen wurde eine Grignardlösung bereitet. Etwa 100 g CO_2 wurden als gepulvertes Trockeneis anteilweise zugefügt. Allmählich bilden sich zwei Schichten aus und die Reaktion wird so mäßig, daß der Äther nicht mehr siedet. 200 ml Eiswasser wurden zugesetzt zur Zerstörung von $C_6H_{11}MgBr$ -Resten, wobei sich ein weißer Brei bildete. Etwa 500 ml 2 n H_2SO_4 brachten ihn in Lösung, die Ätherphase wurde abgetrennt, die wäßrige zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, unter gewöhnlichem Druck wurde der Äther und die Wasserreste abdestilliert, der Rückstand dann der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 13 Torr gehen bei $130-131^\circ$ 69,7 g (77 %) farbloser Hexahydrobenzoesäure über. Lit.: Sdp. $115-117^\circ/13$ Torr.

Hexahydrobenzoylchlorid, $C_6H_{11}COCl$ wurde aus der Säure mit $SOCl_2$ (49) gewonnen:

69,7 g (0,54 Mol) Hexahydrobenzoesäure wurden mit 286 g (2,4 Mol) Thionylchlorid 1 h bei 80° unter Rückfluß erhitzt, dann $SOCl_2$ abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Zwischen 81 und 95° destillierten 69,5 g (88 %) Hexahydrobenzoylchlorid, die Hauptmenge ging bei $82^\circ/13$ Torr über. Lit.: Sdp. $67^\circ/11$ Torr.

Hexahydro-monothiobenzoessäure, Cyclohexan-monothiocarbon-
säure, C₆H₁₁COSH, wurde noch nicht beschrieben. Die Darstel-
lung erfolgte analog der für Monothioessigsäure angegebenen
Vorschrift (50) aus C₆H₁₁COCl und H₂S in Pyridin.

Im 1-l-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer,
Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter wurden 200 ml (2,5 Mol)
trockenes Pyridin vorgelegt, mit Eis-Kochsalz gekühlt, mit
H₂S gesättigt und im Verlauf von 90 min 69,5 g (0,48 Mol)
Hexahydrobenzoylchlorid unter gleichzeitigem Durchleiten
von H₂S eingetropft. Dann wurde mit 500 ml 5 n H₂SO₄ (1,25 Mol)
angesäuert, wobei sich eine ölige Oberschicht abscheidet. Sie
wurde abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Äther ausge-
schüttelt und die Ätherlösungen 12 h über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach Abtrennen vom Na₂SO₄ und Abdampfen des Äthers
wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. Zwischen 97 und
140°/23 Torr gingen 37,5 g braungelbes Öl über.

2. Destillation: bei 96-114°/23 Torr gingen 31,5 g (40 %)
braungelbe Flüssigkeit über. 1 ml 0,1 n NaOH entspricht
14,43 mg C₆H₁₁COSH. Gehalt: 86,9 %

3. Destillation: bei 97-101°/23 Torr gingen 24,4 g fast farb-
lose Flüssigkeit über. Gehalt: 89,1 %

4. Destillation: bei 83-85°/13 Torr gingen 20,6 g (27 %)
farblose Flüssigkeit über. Gehalt: 89,4 %

5. Destillation: Sdp. 84,5°/13 Torr; Gehalt: 89,8 %

154,1; 164,5 mg Sbst.: 223,0; 237,9 mg BaSO₄
11.779 mg Sbst.: 25,412 mg CO₂; 8,377 mg H₂O

C ₇ H ₁₂ OS	Ber.	C 58,3	H 8,4	S 22,2
(144)	Gef.	58,9	8,0	19,9; 19,9

Hexahydromonothiobenzoessäure ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, unlöslich in Wasser, mäßig in 2 n Lauge unter Salzbildung. Die farblose, leichtbewegliche, übelriechende Flüssigkeit ist leichter als Wasser.

Monothiobenzoessäure, C_6H_5COSH , der Firma Dr. Th. Schuchardt, München wurde mit 0,1 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator titriert:

317,3; 454,4 mg: 22,3; 31,8 ml 0,1 n NaOH
1 ml 0,1 n NaOH entspricht 13,82 mg C_6H_5COSH
Gehalt: 97 %

Monothiobenzoessäure ist unlöslich in Wasser, in organischen Solventien jedoch leicht löslich, NaOH löst unter Salzbildung.

Aldehyde wurden zur Reinigung im Vakuum destilliert, Piperonal der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, war hinreichend rein:

Piperonal, $H_2C_6O_2CHO$ 	Schmp. 37°	
Benzaldehyd, C_6H_5CHO		Sdp. 64-66°/13 Torr
Salicylaldehyd, (o)-HO- C_6H_4CHO		Sdp. 75°/13 Torr
Anisaldehyd, (p)-H ₃ C-O- C_6H_4CHO		Sdp. 118°/11 Torr
o-Nitrobenzaldehyd, (o)-O ₂ N- C_6H_4CHO		Sdp. 136°/12 Torr
	Schmp. 43° (Lit. 43,5°)	
o-Chlorbenzaldehyd, (o)-Cl- C_6H_4CHO		Sdp. 85°/11 Torr
Zimtaldehyd, $C_6H_5CH=CHCHO$		Sdp. 119°/11 Torr

Analysenmethoden

Sämtliche C-H-, sowie N₂-Mikrobestimmungen nach DUMAS des ersten Teils der Arbeit wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zangl, die des zweiten Teil im hiesigen Institut für Anorganische Chemie von Frl. Kleeberger ausgeführt.

Bei leicht hydrolysierbaren Substanzen wurde zur acidimetrischen N-Bestimmung das mit starker Lauge entwickelte NH₃ in vorgelegte überschüssige 0,1 n HCl destilliert, dann mit 0,1 n NaOH zurücktitriert. Sulfamide wurden vor der acidimetrischen N-Bestimmung mit konz. H₂SO₄ und Se-Reaktionsgemisch nach WIENINGER (51) - 500 Teile Na₂SO₄, 8 Teile CuSO₄ und 8 Teile Se - aufgeschlossen.

Zur Na-bzw. K-Bestimmung wurden die Substanzen im Platintiegel mit konz. H₂SO₄ abgeraucht und Na₂SO₄ bzw. K₂SO₄ ausgewogen.

Um den S-Gehalt in Sulfonsäureamiden und in Derivaten des Thiohydroxylamins zu ermitteln, wurde ~ 1 mmol Substanz in der IKA-Universalbombe nach Prof. WURZSCHMITT, BASF, Ludwigshafen / Rhein mit 5-6 g Na₂O₂ aufgeschlossen. Nach Verkochen des überschüssigen H₂O₂ wurde mit 2 n HCl angesäuert und in der Hitze BaSO₄ gefällt.

Die jodometrische Gehaltsbestimmung von Thiohydroxylamin-derivaten erfolgte so, daß etwa 1 mmol Substanz in 25 ml CH₃OH gelöst wurde und hierzu eine Lösung von etwa 2 g KJ in 40 ml 2 n H₂SO₄ gegossen wurde. Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit 0,1 n S₂O₃⁻² titriert.

1 ml 0,1 n S₂O₃⁻² entspricht 0,1 mmol =N-S-CO-R.

Umsetzung von Monothioacetat mit $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ zu
S-Acetyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$

7,9 g 96 proz. (100 mMol) Monothioessigsäure wurden in 25 ml Wasser unter guter Kühlung mit 10 m KOH genau neutralisiert, wobei Auflösung eintritt. Als Indikator diente "p_H-Papier". Ebenso wurden 13,7 g 99,5 proz. (120 mMol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, in 25 ml Wasser gegen Methylrot neutralisiert, dann mit 100 ml Äther überschichtet und die Monothioacetatlösung innerhalb ~ 15 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Ein Methanol-Trockeneis-Kühlbad hielt die Reaktionstemperatur zwischen -5 und 0° . War alles zugegeben, wurde die Kühlung entfernt und 30 min weiter gerührt, bis die Reaktionslösung -3° erreichte. Dann wurde vom ausgeschiedenen K_2SO_4 in einen Scheidetrichter dekantiert, die wäßrige Phase abgetrennt, zweimal mit ~ 20 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherphasen über wasserfreiem Na_2SO_4 bei -20° 2 h getrocknet.

Die wäßrige Phase wurde mit dem bereits ausgeschiedenen K_2SO_4 vereinigt und das gesamte K_2SO_4 durch 200 ml Methanol abgeschieden: 18,4 g (106 mMol).

Die vom Na_2SO_4 abgetrennte ätherische Lösung des Reaktionsgutes wurde zur Gehaltsbestimmung auf 200 ml mit absol. Äther aufgefüllt und 5 ml abpipettiert, die jodometrisch bestimmt wurden.

1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ entspricht 9,11 mg (0,1 mMol) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$
Die gewünschte Umsetzung hatte sich zu 66 - 80 % vollzogen.

Im Wasserstrahlvakuum wurde der Äther abgezogen; gelegentliches Eintauchen in Wasser von 20° beschleunigt das Verdampfen des Äthers, ohne daß sich $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ zersetzt. Das gewonnene farblose Öl muß sofort in Methanol-Trockeneis

bei $\sim -78^{\circ}$ verwahrt werden. Die jodometrische Bestimmung wies das Rohprodukt (6-8 g) als 88-94 proz. $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ aus. Ausbeute 62 - 77 %. Wurden bei 0° und 0,07 Torr Äther und Wasserreste entfernt (15 min), stieg der Gehalt auf fast 97%: 104,4 mg; 11,1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$.

Wasserreste wurden auch wie folgt beseitigt: das gewonnene Rohöl wurde in 20 ml absol. Äther gelöst und durch kurzes Abkühlen auf $\sim -70^{\circ}$ eine kristalline Fällung erzeugt, die hauptsächlich aus Eis bestand. Sie wurde mit einer -78° kalten Glasfritte filtriert. Nach Abziehen des Äthers fiel auch fast 97 proz. $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ an.

110,0; 121,4 mg Sbst.: 11,7; 12,9 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

Zur Lösung wurde nach der jodometrischen Bestimmung überschüssige NaOH gegeben und NH_3 mit Wasserdampf in vorgelegte 0,1 n HCl destilliert:

110,1; 121,4 mg Sbst.: 11,6; 12,8 ml 0,1 n HCl

107,8; 128,2 mg Sbst.: 269,6; 319,7 mg BaSO_4

5,909 mg Sbst.: 5,571 mg CO_2 ; 2,890 mg H_2O

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NOS}$	Ber. C 26,4	H 5,5	N 15,4	S 35,2	Gehalt 100
(91)	Gef. 25,7	5,5	14,8	34,4; 34,3	96,9; 96,8

Bei $\sim -78^{\circ}$ ist festes, farbloses $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ längere Zeit haltbar, der jodometrisch bestimmte Gehalt nimmt nur langsam ab:

Tage	mg Sbst.	ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	Gehalt
0	103,4	10,8	95,2
1	109,5	11,1	92,3
2	114,6	11,5	91,5
6	113,5	11,3	90,7
8	122,7	11,9	88,3
13	119,6	11,6	88,3
17	126,1	12,0	86,6

Verwahrt man die Verbindung bei -20° , scheidet sich allmählich Schwefel ab, bei Raumtemperatur zersetzt sie sich unter Erwärmen nach längstens 15 min. Die Zersetzlichkeit scheint vom Reinheitsgrad abhängig zusein. Wurden bei der Darstellung die Ausgangsstoffe sorgfältig neutralisiert, war das gewonnene $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ deutlich beständiger als wenn mit geringem Laugenüberschuß gearbeitet wurde.

Verdünnte absolut-ätherische Lösungen sind bei Raumtemperatur wochenlang haltbar. Etwa 2 g $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ wurden bei 20° in 100 ml absol. Äther gelöst, davon jeweils 5 ml entnommen und jodometrisch bestimmt:

Tage	0	1	7	20	50
Verbrauch ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$:	11,1	11,1	11,1	10,9	11,0

Aus absolut-alkoholischen Lösungen fällt bei $+20^{\circ}$ bereits nach 10 min S aus.

S-Acetyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$, schmilzt bei $\sim -30^{\circ}$. In Acetonitril, Eisessig, Aceton, Methanol, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist es leicht löslich. Beim Auflösen in Pyridin beobachtet man eine schwache Blaufärbung, die nach 30 sec verschwunden ist. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit gering, beim Erwärmen tritt S-Abscheidung ein. In n-Hexan und Ligroin (Siedebereich $80-90^{\circ}$) ist die Verbindung unlöslich. Beim

Thermischen Zerfall

treten S und Acetamid, $\text{H}_3\text{C-CO-NH}_2$, auf. Bei 20° wurden 1,005 g 96 proz. $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ (10,6 mMol) 12 h aufbewahrt. Schon nach ~ 15 min erstarrte die Substanz. Nach Zu-

gabe von 20 ml Wasser wurde der abgeschiedene Schwefel abgetrennt und mit $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ gelöst. HCl wurde zugesetzt, der Bromüberschuß verjagt, dann die SO_4^{-2} -Lösung auf 100 ml verdünnt. 25-ml-Proben lieferten 199,8; 200,1 mg BaSO_4 , also durchschnittlich 330 mg S; Ber. 339 mg S. Es wurden somit 97 % des zu erwartenden elementaren Schwefels gefaßt.

Zur Acetamid-Bestimmung wurden 5,0 g 88 proz. $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ (48 mmol) 12 h bei 20° aufbewahrt, das Reaktionsgut aus Benzol umkristallisiert und 6 h über Paraffin und P_4O_{10} bei 20° und 14 Torr getrocknet. Es fielen 2,16 g (75 %) farblose Nadeln vom Schmp. $76-79^\circ$ an. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol lieferte analysenreines $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$ vom Schmp. 80°

4,791 mg Subst.: 1,015 ml N_2 (23° ; 744 Torr)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Ber. N 23,7
(59)	Gef. 23,9

Saure Hydrolyse

130,6 mg (1,44 mmol); 227,8 mg (2,50 mmol); 237,7 mg (2,61 mmol) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{S}-\text{NH}_2$ wurden in 50 ml Methanol und 50 ml ~ 1 n HNO_3 gelöst und im Wasserbad auf 70 ; 80 bzw. 90° erwärmt. Die entstehenden Gase H_2S und SO_2 wurden mit N_2 in zwei Vorlagen getrieben, die zusammen 34,5; 31,7; 34,8 ml $0,1$ n Jod enthielten. Nach etwa 3 h ist die Reaktion beendet. Die vorgelegte Jodlösung wurde mit $0,1$ n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ titriert:

$\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$: 8,3; 12,5; 12,3 ml $0,1$ n $\text{J}_2 \rightleftharpoons$ 29; 25; 24 %
vom Gesamt-S

In dieser $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$ -haltigen Lösung wurde dann zur Bestimmung des SO_2 -Anteils mit HCl angesäuert und mit Ba^{+2} gefällt:

43,9; 141,8; 111,3 mg $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons$ 13; 24; 18 % vom Gesamt-S.

Aus der Reaktionslösung wurde der abgeschiedene elementare S mit CS_2 extrahiert, dieses verjagt, S mit $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ in SO_4^{-2} überführt und bestimmt:

249,4; 397,2; 444,6 mg $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons$ 74; 68; 73 % vom Gesamt-S.

Die Reaktionslösung enthielt kein $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$. Beim letzten Ansatz fanden sich geringe Mengen SO_4^{-2} :

8,0 mg $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons$ 1 % vom Gesamt-S.

Erfasst wurden somit 103; 93; 98 % des zu erwartenden Schwefels

130,6 mg (1,44 mmol) $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ wurden nach dreistündiger saurer Hydrolyse alkalisch gemacht und das entweichende NH_3 acidimetrisch bestimmt:

14,2 ml 0,1 n $\text{HCl} \rightleftharpoons$ 99 % des Gesamt-N.

Versuche zur alkalischen Hydrolyse

Zum qualitativen Nachweis der auftretenden Ionen wurden ~ 200 mg $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ in 10 ml 2 n NaOH gekocht, bis alles NH_3 entwichen war. Anfangs scheidet sich S ab, der nach 3 min bei $\sim 60^\circ$ wieder in Lösung geht. Hierin wurden S_x^{-2} ($+\text{S}^{-2}$) und $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ nachgewiesen, SO_3^{-2} und SO_4^{-2} traten nicht auf.

Alkalische Hydrolyse von $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ bei Gegenwart von H_2O_2

Gearbeitet wurde mit 141,4; 122,3 mg Sbst. (1,55; 1,34 mMol) $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$, dessen jodometrisch ermittelter Gehalt 95,2 % betrug. Er wurde hier nicht berücksichtigt, da nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Hochvakuum als geringfügige Verunreinigung nur noch gleichviel S neben $\text{H}_3\text{C-CO-NH}_2$ oder $\text{H}_3\text{C-CO-S-S-CO-CH}_3$ vorhanden sind. Die Einwägen wurden mit 20 ml 2 n NaOH übergossen, sofort 10 ml 30 proz. H_2O_2 zugesetzt und auf dem Wasserbad kräftig erhitzt. Es scheidet sich sofort S ab, der innerhalb von ≈ 2 h wieder in Lösung geht. Dann wurde mit 2 n HCl angesäuert und mit Ba^{+2} gefällt:

320,2; 276,8 mg BaSO_4 (1,37; 1,19 mMol): 88; 89 % vom Gesamt-S.

138,3; 149,9 mg Sbst. (1,52; 1,65 mMol) wurden ebenso oxydiert, nach dem Auflösen des Schwefels jedoch mit HCl und 2 g NaNO_2 zweimal im Wasserbad zur Trockne eingedampft, dann erst BaSO_4 gefällt:

363,8; 394,7 mg BaSO_4 (1,56; 1,69 mMol): 103 % Gesamt-S.

Es werden demnach bei alkalischer Hydrolyse in Gegenwart eines Oxydationsmittels etwa 14 % Amidosulfat, $\text{H}_2\text{N-SO}_3^-$, gebildet.

Aldehyd-derivate von $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$

0,9 g (10 mMol) $\text{H}_3\text{C-CO-S-NH}_2$ in 2 ml absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden mit 10 mMol Aldehyd in 2 ml absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vereinigt und 1 Tropfen Eisessig zugefügt. Das Gemisch wurde einen bis mehrere Tage unter N_2 bei -20° aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewaschen und 3 h über CaCl_2 bei 12 Torr getrocknet.

Die Verbindungen fallen praktisch rein an. HJ wird zu J₂ oxydiert; die Reaktion kann zur Gehaltsbestimmung dienen. Formaldehyd, Butyraldehyd, Cyclohexanon und Acetophenon reagierten nicht.

Bei Raumtemperatur sind die Aldehyd-derivate haltbar. In 2 n HCl und 2 n NaOH, worin sie nur sehr wenig löslich sind, davon auch wenig benetzt werden, tritt allmählich Hydrolyse ein. Mit 2 n HCl tritt H₂S-Geruch, mit NaOH Gelbfärbung auf. Beim Umkristallisieren aus absol. Alkoholen darf nur wenig erwärmt werden, sonst tritt Gelbfärbung der Lösung und erheblicher Substanzverlust ein.

Benzyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃

Ausbeute: 0,85 g (48 %) vom Schmp. 40,5°

4,200 mg Sbst.: 9,237 mg CO₂; 1,648 mg H₂O
2,662 mg Sbst.: 0,196 ml N₂ (23°; 725 Torr)

211,2 mg Sbst.: 11,75 ml 0,1 n S₂O₃⁻²
1 ml 0,1 n S₂O₃⁻² entspricht 17,93 mg

C ₉ H ₉ NOS	Ber.	C 60,3	H 5,1	N 7,8	Gehalt 100 %
(179)	Gef.	60,0	4,4	8,1	100

Farblose Würfel vom Schmp. 40,5° (absol. CH₃OH). Unlöslich in Wasser und kaltem n-C₆H₁₄, in heißem n-C₆H₁₄ gut löslich und somit hieraus umkristallisierbar; leicht löslich in Äther.

Salicyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃

Ausbeute: 1,38 g (70 %); Schmp. 94-95°

5,872 mg Sbst.: 11,966 mg CO₂; 2,046 mg H₂O

2,698 mg Sbst.: 0,171 ml N₂ (24°; 735 Torr)

C ₉ H ₉ NO ₂ S	Ber.	C 55,4	H 4,7	N 7,2
(195)	Gef.	55,6	3,9	7,1

Quadratische Blättchen vom Schmp. 95° (absol. CH₃OH).
Bei 60-70° beobachtet man unter dem Mikroskop Zerplatzen der
Kristalle. Die Verbindung ist auch aus n-Hexan umkristalli-
sierbar, in Äther und Pyridin ist sie leicht löslich.

Anisyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, H₃C-O--CH=N-S-CO-CH₃

Ausbeute: 1,53 g (73 %); Schmp. 53-55°

5,884 mg Sbst.: 12,500 mg CO₂; 2,559 mg H₂O

5,746 mg Sbst.: 0,334 ml N₂ (23°; 725 Torr)

212,1; 204,2 mg Sbst.: 236,9; 228,4 mg BaSO₄

196,8 mg Sbst.: 9,4 ml 0,1 n S₂O₃⁻²

1 ml 0,1 n S₂O₃⁻² entspricht 20,93 mg

C ₁₀ H ₁₁ NO ₂ S	Ber.	C 57,5	H 5,3	N 6,7	S 15,3	Gehalt 100 %
(209)	Gef.	58,0	4,9	6,4	15,3; 15,4	100

Farblose Nadeln vom Schmp. 55° (absol. CH₃OH); unlös-
lich in Wasser, leicht löslich in CH₃OH, CS₂, Pyridin und
Äther; aus n-Hexan umkristallisierbar.

o-Chlorbenzyliden-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=N-S-CO-CH₃

Ausbeute: 1,95 g (91 %); Schmp. 75-78°

8,521 mg Sbst.: 15,985 mg CO₂; 3,279 mg H₂O

8,900 mg Sbst.: 0,471 ml N₂ (23°; 736 Torr)

203,9 mg Sbst.: 9,6 ml 0,1 n S₂O₃⁻²

1 ml 0,1 n S₂O₃⁻² entspricht 21,37 mg

C ₉ H ₈ ClNOS	Ber.	C 50,6	H 3,8	N 6,6	Gehalt 100 %
(214)	Gef.	51,2	4,3	5,9	100,5

Farblose Kristalle vom Schmp. 77-78° (absol. CH₃OH). Gut löslich in heißem Methanol und n-Hexan, in der Kälte hierin schwerlöslich. In CS₂, Äther, CH₂Cl₂, Pyridin und Methylacetat leicht löslich, in Wasser schwerlöslich.

Cinnamal-S-acetyl-thiohydroxylamin, -CH=CH-CH=N-S-CO-CH₃

Ausbeute: 0,68 g (33 %); Schmp. 57-59°

4,287 mg Sbst.: 10,142 mg CO₂; 1,970 mg H₂O

1,766 mg Sbst.: 0,108 ml N₂ (23°; 737 Torr)

C ₁₁ H ₁₁ NOS	Ber.	C 64,4	H 5,4	N 6,8
(205)	Gef.	64,6	5,1	6,8

Gelbe Kristalle vom Schmp. 58-60° (Methanol/Wasser 1:1), leicht löslich in Äther und Pyridin; gut in absol. Methanol, kann aber hieraus, ebenso wie aus n-Hexan, umkristallisiert werden; in Wasser unlöslich.

S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin, $C_6H_{11}CO-S-NH_2$

8,0 g 90 proz. Hexahydro-monothiobenzoessäure (50 mMol) wurden in 50 ml Wasser und 10 ml Methanol mit 10 m KOH unter Kühlung neutralisiert. Als Indikator diente "p_H-Papier" von E. Merck, Darmstadt. Gleichzeitig wurden 6,6 g 95 proz. (55 mMol) $H_2N-O-SO_3H$ in 15 ml Wasser mit 10 m KOH unter Kühlung gegen Methylrot neutralisiert und mit 100 ml Äther überschichtet. Bei -5° wurde unter kräftigem Rühren die Hexahydro-monothiobenzoat-Lösung innerhalb 15 min zugetropft, wobei mit Methanol-Trockeneis von $\sim -35^{\circ}$ gekühlt wurde. Nach Entfernen der Kühlung wurde noch 15 min gerührt, die Temperatur stieg dabei auf $+5^{\circ}$. Jetzt wurden die Phasen getrennt, dann die wäßrige zweimal mit je ~ 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden 2 h über Na_2SO_4 getrocknet.

Aus der wäßrigen Phase wurden durch Zusatz von 200 ml Methanol 8,9 g (51 mMol) K_2SO_4 gefällt. Die ätherische Lösung des Reaktionsgutes wurde im Wasserstrahlvakuum eingedampft: 7,8 g gelbes Öl hinterbleiben.

159,0 mg Rohprodukt: 7,7 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$: Gehalt 77 %
1 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$ entspricht 15,93 mg $C_6H_{11}CO-S-NH_2$

Ausbeute: 7,8 g 77 proz. Rohprodukt (75 %), das bei $+10^{\circ}$ fest wird. Die analysenreine Verbindung wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhalten, jedoch unter - durch die Löslichkeit bedingten - großen Verlusten.

4,329 mg Sbst.: 8,410 mg CO_2 ; 2,950 mg H_2O
8,527 mg Sbst.: 0,666 ml N_2 (24° ; 735 Torr)
162,4 mg Sbst.: 10,1 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$

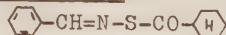
$C_7H_{13}NOS$	Ber.	C 52,8	H 8,2	N 8,8	Gehalt 100 %
(159)	Gef.	53,0	7,6	8,7	99,1

S-Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin, $C_6H_{11}CO-S-NH_2$, bildet beständige, farblose Kristallnadeln vom Schmp. $32-34^{\circ}$ (absol. Äthanol). In Wasser und 2 n NaOH ist es wenig, in 2 n HCl unter Hydrolyse leicht löslich. In Acetonitril, Eisessig, Aceton, Methanol, Äthanol, Isopropanol, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Ligroin (Siedebereich $110-130^{\circ}$) besteht gute Löslichkeit. Beim Lösen in Pyridin beobachtet man 2 min eine schwache Blaufärbung. Quecksilber(II)-acetat, gelöst in Pyridin, wird zu elementarem Hg reduziert.

Aldehyd-derivate von $C_6H_{11}CO-S-NH_2$

2,08 g 77 proz. (10 mMol) $C_6H_{11}CO-S-NH_2$ in 5 ml absol. C_2H_5OH wurden mit 10 mMol Aldehyd versetzt, 1 Tropfen Eisessig zugefügt und die Mischung unter N_2 bei Raumtemperatur 1 - 2 Tage aufbewahrt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem C_2H_5OH gewaschen und 3 h über $CaCl_2$ bei 12 Torr getrocknet. Die Aldehyd-derivate des Hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamins sind beständig und fallen praktisch rein an. Kalte 2 n NaOH oder HCl reagieren nur langsam.

Benzylden-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,



Ausbeute: 0,79 g (32 %); Schmp. $46-48^{\circ}$

4,531 mg Sbst.: 11,390 mg CO_2 ; 2,847 mg H_2O

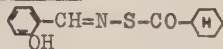
4,722 mg Sbst.: 0,220 ml N_2 (25° ; 742 Torr)

$C_{14}H_{17}NOS$	Ber.	C 68,0	H 6,9	N 5,7
(247)	Gef.	68,6	7,0	5,2

Aus absol. C_2H_5OH umkristallisiert fallen farblose Tafeln vom Schmp. $45-46^{\circ}$ an, leicht löslich in den üblichen

organischen Medien, unlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Salicyliden-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,



Ausbeute: 2,11 g (80 %); Schmp. 90-93°

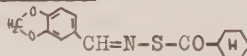
2,500 mg Subst.: 0,123 ml N₂ (24°; 735 Torr)

4,161 mg Subst.: 9,819 mg CO₂; 2,401 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S	Ber.	C 63,8	H 6,5	N 5,3
(263)	Gef.	64,4	6,5	5,5

Farblose Tafeln vom Schmp. 92-93° (absol. C₂H₅OH), in kaltem und heißem Wasser unlöslich, leicht löslich in Pyridin und Methylenchlorid; aus Acetonitril, Eisessig, Äther und Ligroin kann man die Verbindung umkristallisieren.

Piperonal-S-hexahydrobenzoyl-thiohydroxylamin,



Ausbeute: 1,98 g (68 %); Schmp. 78-80°

6,351 mg Subst.: 14,490 mg CO₂; 3,171 mg H₂O

7,033 mg Subst.: 0,280 ml N₂ (24°; 744 Torr)

C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ S	Ber.	C 61,8	H 5,9	N 4,8
(291)	Gef.	62,3	5,6	4,5

Farblose Blättchen vom Schmp. 80-81° (Äthanol); leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; aus Acetonitril, Eisessig, Äther, Benzol und Ligroin kann der Körper umkristallisiert werden; in kaltem und in heißem Wasser, ebenso in kaltem Ligroin (Siedebereich 110-130°) ist er praktisch unlöslich.

S-Benzoyl-thiohydroxylamin, $C_6H_5CO-S-NH_2$

14,3 g 97 proz. (100 mMol) Monothiobenzoessäure wurden in 50 ml Wasser unter Kühlung mit 10 m KOH und p_H -Papier von E- Merck, Darmstadt, genau neutralisiert und von kleinen Mengen ungelöst gebliebener Schmieren abfiltriert. Daneben wurden 13,7 g 99,5 proz. (120 mMol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 25 ml Wasser unter Kühlung gegen Methylrot ebenso neutralisiert und mit 100 ml Äther überschichtet. Die Thioacetatlösung wurde innerhalb ~ 15 min unter kräftigem Rühren zugetropft, wobei ein Methanol-Trockeneis-Bad von -35° die Temperatur zwischen -5° und 0° hielt. Dann wurde die Kühlung entfernt und noch 15 min gerührt, bis die Lösung $+2^\circ$ erreichte. Vom ausgeschiedenen K_2SO_4 wurde dekantiert, die Phasen getrennt, die wäßrige zweimal mit je ~ 30 ml Äther extrahiert und die vereinigten Ätherlösungen 2 h über wasserfreiem Na_2SO_4 bei Raumtemperatur getrocknet.

Aus der mit dem bereits ausgeschiedenen K_2SO_4 vereinigten wäßrigen Phase wurden durch Zusatz von ~ 200 ml CH_3OH insgesamt 17,7 g (102 mMol) K_2SO_4 gefällt. Reinheitsbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 : 99,9 %.

Die ätherische Lösung wurde vom Na_2SO_4 abfiltriert und bei 20° im Wasserstrahlvakuum der Äther abgedampft. Es verbleiben 13,3 g fast weißer Kristallnadeln vom Schmp. $75-85^\circ$.

Gehaltsbestimmung: 125,7 mg Sbst.: 8,0 ml 0,1 n $S_2O_3^{-2}$: 97,4%
Die gewonnenen 13,3 g Rohprodukt enthalten demnach 13,0 g $C_6H_5CO-S-NH_2$ (85 % Ausbeute).

Die analysenreine Verbindung erhält man durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol:

153,2 mg Sbst.: 10,0 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$; 10,0 ml 0,1 n HCl
 163,0; 158,0 mg Sbst.: 254,3; 245,3 mg BaSO_4
 9,931 mg Sbst.: 20,084 mg CO_2 ; 3,941 mg H_2O

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NOS}$	Ber.	C 54,9	H 4,6	N 9,1	S 20,9	Gehalt 100 %
(153)	Gef.	55,2	4,4	9,1	21,4; 21,3	100 %

S-Benzoyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-S-NH}_2$, bildet weiße Nadeln vom Schmp. $86-88^\circ$. Bei $\sim 200^\circ$ tritt Braunfärbung ein, bei Raumtemperatur ist es beständig; eine Probe wurde über CaCl_2 bei $18 - 22^\circ$ aufbewahrt:

Tage	Einwage mg	0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ml	Gehalt %
0	99,7	6,35	97,6
19	122,4	7,80	97,7
44	111,6	7,00	96,1

In Ether, Aceton, Acetonitril, Eisessig, Isopropanol, Pyridin, Methylenchlorid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist S-Benzoyl-thiohydroxylamin leicht löslich. Bei 18° sind in 100 g absolut-äthanolischer Lösung 6,6 g enthalten. In kaltem Wasser ist es praktisch unlöslich, heißes Wasser löst etwas. Aus Wasser, Ligroin (Siedebereich $110-130^\circ$), Äthanol und Schwefelkohlenstoff kann es umkristallisiert werden.

Bei der Umsetzung von S-Benzoyl-thiohydroxylamin mit HJ entsteht

Dibenzoyl-disulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-S-S-CO-C}_6\text{H}_5$,

das beständig ist, in Wasser unlöslich. Es wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 1,6 g 97 proz. (10 mMol)
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-S-NH}_2$ lieferten 1,3 g Rohprodukt, das aus CS_2 um-

kristallisiert 1,1 g (80 proz. Ausbeute) farbloser Kristalltafeln vom Schmp. $126-128^{\circ}$ (Lit. 128°) ergab.

9,494 mg Sbst.: 21,354 mg CO_2 ; 2,686 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$	Ber.	C 61,3	H 3,7
(274)	Gef.	61,4	3,2

Aldehyd-derivate von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-S-NH}_2$

1,6 g (10 mmol) 97 proz. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-S-NH}_2$ in 30 ml absol. Äthanol wurden mit 10 mmol Aldehyd versetzt, 1 Tropfen Eisessig zugefügt und das Gemenge einige Tage bei 20° unter N_2 aufbewahrt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Äthanol gewaschen und 3 h über CaCl_2 bei 12 Torr getrocknet.

Die Verbindungen fallen praktisch rein an. HJ wird oxydiert, was zur Gehaltsbestimmung benützt werden kann. Formaldehyd und Cyclohexanon reagierten nicht mit S-Benzoylthiohydroxylamin.

Die Aldehyd-derivate sind beständige Verbindungen, erst bei $\sim 250^{\circ}$ erfolgt Gelbfärbung, kalte 2 n NaOH oder 2 n HCl greifen nur schwer an. Beim Kochen mit 2 n H_2SO_4 bei Gegenwart von etwas CH_3OH zur Homogenisierung entweicht H_2S . Die ~ 1 proz. ätherische Lösung von o-Nitrobenzyliden-S-benzoylthiohydroxylamin konnte mit 30 proz. NaOH mehrere Stunden geschüttelt werden, ohne daß nennenswerte Hydrolyse eintrat. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen und am Schmp. erkannt. Die von KRAFT (38) erstmals dargestellten Thio-oxime, R-CH=N-SH , wurden auf diesem Wege nicht erhalten.

Benzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin,

Ausbeute: 1,60 g (66 %); Schmp. 96-98°

5,097 mg Sbst.: 13,121 mg CO₂; 1,937 mg H₂O

6,278 mg Sbst.: 0,304 ml N₂ (23°; 744 Torr)

C ₁₄ H ₁₁ NOS	Ber.	C 69,7	H 4,6	N 5,8
(241)	Gef.	70,3	4,3	5,5

Farblose Nadeln vom Schmp. 98° (Isopropanol); unlöslich in Wasser; wenig in Äther, leicht löslich in Acetonitril, Eisessig, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; umkristallisierbar aus Methanol, Isopropanol, Benzol und Ligroin.

Salicyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin,

Ausbeute: 1,74 g (68 %); Schmp. 138-142°; Gehalt: 100,4 %

7,096 mg Sbst.: 17,146 mg CO₂; 2,665 mg H₂O

5,140 mg Sbst.: 0,264 ml N₂ (23°; 744 Torr)

146,1; 212,4 mg Sbst.: 128,6; 186,4 mg BaSO₄

C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S	Ber.	C 65,3	H 4,3	N 5,5	S 12,5
(257)	Gef.	65,9	4,2	5,8	12,1; 12,1

Farblose Nadeln vom Schmp. 141° (Isopropanol), die in Aceton, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, in kaltem und heißem Wasser sich nicht lösen und aus Acetonitril, Eisessig, Alkoholen, Äther, Benzol oder Ligroin (Siedebereich 110-130°) umkristallisiert werden können.

Anisyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ausbeute: 2,10 g (77 %); Schmp. 88°

4,345 mg Sbst.: 10,626 mg CO_2 ; 1,718 mg H_2O

5,935 mg Sbst.: 0,250 ml N_2 (23°; 744 Torr)

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	Ber.	C 66,4	H 4,8	N 5,2
(271)	Gef.	66,7	4,4	4,8

Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 88° (Isopropanol), die in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in Acetonitril, Eisessig, Aceton, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, aus Alkoholen, Äther und Ligroin (Siedebereich 110-130°) umkristallisierbar sind.

o-Chlorbenzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{CH}=\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ausbeute: 1,85 g (67 %); Schmp. 77-78°

12,727 mg Sbst.: 28,350 mg CO_2 ; 3,962 mg H_2O

6,851 mg Sbst.: 0,329 ml N_2 (23°; 740 Torr)

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNOS}$	Ber.	C 61,0	H 3,7	N 5,1
(276)	Gef.	60,8	3,5	5,4

Farblose Nadeln vom Schmp. 78-79° (Isopropanol); leicht löslich in Acetonitril, Eisessig, Aceton, Pyridin, Methylacetat, Äther, Methylenchlorid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (Siedebereich 110-130°); aus Alkoholen umkristallisierbar; in Wasser unlöslich.

o-Nitrobenzyliden-S-benzoyl-thiohydroxylamin,

Ausbeute: 2,17 g (76 %); Schmp. 113-117°

9,380 mg Sbst.: 20,370 mg CO₂; 2,798 mg H₂O

6,348 mg Sbst.: 0,545 ml N₂ (23°; 740 Torr)

C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	Ber.	C 58,7	H 3,5	N 9,8
(286)	Gef.	59,3	3,3	9,6

Farblose Nadeln vom Schmp. 121-122° (Isopropanol), die in Äther bei 20° zu 1 g in 100 g Lösung gelöst werden. Beim Siedepunkt sind sie gut in Äther löslich. Aus Alkoholen und Ligroin (Siedebereich 110-130°) können sie ebenfalls umkristallisiert werden. In Acetonitril, Eisessig, Aceton, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung leicht, in Wasser nicht löslich.

Cinnamal-S-benzoyl-thiohydroxylamin,

Ausbeute: 2,43 g (91 %); Schmp. 129-132°

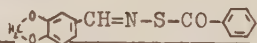
5,953 mg Sbst.: 15,765 mg CO₂; 2,443 mg H₂O

4,624 mg Sbst.: 0,196 ml N₂ (23°; 740 Torr)

C ₁₆ H ₁₃ NOS	Ber.	C 71,9	H 4,9	N 5,2
(267)	Gef.	72,3	4,6	4,8

Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 131-132° (Isopropanol); leicht löslich in Methanol, Pyridin, Methylenchlorid, Chloroform; aus Acetonitril, Methylacetat, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (Siedebereich 110-130°)

kann umkristallisiert werden, da in der Kälte geringe, in der Hitze gute Löslichkeit besteht. In Eisessig ist das Zimtaldehyd-derivat wenig löslich, in Wasser unlöslich.

Piperonal-S-benzoyl-thiohydroxylamin, 

Ausbeute: 2,32 g (85 %); Schmp. 128-133°

7,528 mg Sbst.: 17,570 mg CO₂; 2,598 mg H₂O

7,605 mg Sbst.: 0,334 ml N₂ (23°; 744 Torr)

C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S	Ber.	C 63,3	H 3,9	N 4,9
(285)	Gef.	63,7	3,9	5,0

Farblose Kristallnadeln vom Schmp. 132-133° (Isopropanol), die in Acetonitril, Eisessig, Aceton, Pyridin, Methylacetat, Methylenchlorid leicht, in kaltem und heißem Wasser nicht löslich sind, aus Acetonitril, Äther, CS₂ und Ligroin (Siedebereich 110-130°) umkristallisiert werden können. Aus der Acetonlösung kann die Verbindung mit Wasser gefällt werden.

Literaturverzeichnis

- 1) D.R.P. 122.567, Basler Chem. Fabrik; Ref. C. 1901 II, 447
- 2) P.R.CARTER u. D.H.HEY, J.chem.Soc.(London) 1948, 147
- 3) A.MATSUMOTO, Japan. 177.918 (1949); Ref. C.A. 45,7592(1951)
- 4) R.OTTO u. H.OSTROP, Liebigs Ann. Chem. 141, 372 (1867)
- 5) E.DIVERS u. M.OGAWA, J.chem.Soc.(London) 77, 327 (1900)
- 6) H.SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. 23, 43 (1900)
- 7) F.EPHRAIM u. H.PIOTROWSKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 44,379(1911)
- 8) G.JANDER, H.KNÖLL u. M.IMMIG, Z.anorg.allg.Chem.232,229(1937)
- 9) M.WILHELM, Dissertation, Erlangen 1958
- 10) M.GOEHRING u. H.-W.KALOUMENOS,Z.anorg.allg.Chem.263,137(1950)
- 11) S.UCHIDA, Y.ÍTO u. E.MASUDA,
J. chem. Soc. Jap., ind. chem. Sect. 62, 499 (1959)
- 12) Y.ITO, E.MASUDA u. S.UCHIDA, ibid. 62, 501 (1959)
- 13) R.MATTAIR u. H.H.SISLER, J.Amer.chem.Soc. 73, 1619 (1951)
- 14) E.F.DEGERING u. G.C.GROSS, Ind. eng. Chem. 35, 751 (1943)
- 15) M.SIMBECK, Zulassungsarbeit f. d. Lehramt, Erlangen 1961
- 16) A.M.PAQUIN, Angew. Chem. A60, 319 (1948)
- 17) R.SOWADA, J. prakt. Chem., Neue Reihe 20, 314 (1963)
- 18) A.VANDI, TH.MOELLER u. L.F.AUDRIETH, J. org. Chemistry
26, 1137 (1961)
- 19) A.MEUWSEN u. H.TISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 294, 288 (1958)
- 20) G.H.COLEMAN u. H.L.JOHNSON, Inorganic Synthesis I,60 (1939)
- 21) G.H.COLEMAN u. C.R.HAUSER, J.Amer.chem.Soc. 50, 1195 (1928)
- 22) J.SCHOBERTH, Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg 1963, S. 11
- 23) L.K.JACKSON, J. Amer. chem. Soc. 69, 1539 (1947)
- 24) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4.Aufl., Bd. V/4,
378, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1960
- 25) P.ALLEN JR., J. org. Chemistry 7, 23 (1942)
- 26) M.MOUSSERON, Bull. soc. chim. France 9, 248 (1942)
- 27) W.E.TRUCE u. A.M.MURPHY, Chem. Reviews 48, 69-124 (1951)

- 28) K.W.BOWERS, J. Amer. chem. Soc. 84, 605 (1962)
- 29) F.C.WHITMORE u. F.H.HAMILTON, Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 492 (1941)
- 30) R.GÖSL u. A.MEUWSEN, Z. anorg. allg. Chem. 314, 334 (1962)
- 31) WM.F.ERMAN u. M.C.FRETSCHMAR, J.organic Chemistry 26, 4841 (1962)
- 32) M.BUSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2127 (1896)
- 33) A.MICHAELIS u. K.LUXEMBOURG, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 165 (1895)
- 34) A.MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1012 (1895)
- 35) B.RATHKE, Liebigs Ann. Chem. 167, 211 (1873)
- 36) D.VORLÄNDER u. E.MITTAG, Ber.dtsch.chem.Ges. 52, 419 (1919)
- 37) H.LECHER, M.WITTWER u. W.SPEER, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1104 (1923)
- 38) K.KRAFT, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1965
- 39) R.GÖSL, Angew. Chem. 74, 329 (1962)
- 40) R.N.HAMMER, Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1954
- 41) R.S.HANSLICK, U.S.Patent 2.261.024 (1942) C.A. 36, P930
- 42) G.SMITH, G.ALLIGER, E.CARR u. K.YOUNG, J. organic Chemistry 14, 935 (1949)
- 43) W.CEBULA, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1964
- 44) H.BÖHME u. M.CLEMENT, Liebigs Ann. Chem. 576, 68 (1952)
- 45) H.STAMM u. M.GOEHRING, Angew. Chem. 58, 52 (1945)
- 46) A.KURTENACKER u. M.KAUFMANN, Z.anorg.allg.Chem. 148, 256 (1925)
- 47) M.GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 253, 316 (1947)
- 48) P.SABATIER u. A.MAILHE, A. Ch. (8) 10, 535 (1907)
- 49) G.DARZENS u. H.ROST, C. r. 153, 773 (1911)
- 50) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. IX, 746, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- 51) L.F.WIENINGER, Z. analyt. Chem. 112, 363 (1938)

Lebenslauf

Am 23. Februar 1937 wurde ich als einziger Sohn des akademischen Bildhauers Michael Schoberth und seiner Ehefrau Margarete, geb. Schmitt, Schauspielerin, seit 1942 Hausfrau, in Nürnberg geboren.

Ich besuchte die Volksschule in Fürth (Bayern) vom September 1943 bis August 1947, dann daselbst die Oberrealschule vom September 1947 bis zum Erhalt des Reifezeugnisses am 18. Juli 1957.

Im Wintersemester 1957 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Chemie. Der Diplomchemiker-Vorprüfung unterzog ich mich am 10. November 1960, der Diplom-Hauptprüfung am 18. Juni 1962.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorganische Chemie aus.

Fotodruck

- Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 -